This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907043 5

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1860.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

NEUN UND SIEBZIGSTER BAND.

LEIPZIG 1860.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

Inhalt

des neun und siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Ueber die Zersetzungsproducte des salpetersauren Teträ-thylammoniumoxyds. Von Dr. Julius Josephy .	1
II.	Ueber die organischen metallhaltigen Radicale. Von August Cahours	5
III.	Ueber die Rosolsäure	11
IV.	Ueber die Bromüre und Jodüre des Wismuths, Antimons und Arseniks. Von J. Nicklès	14
V.	Trennung des Arsens von andern Metallen. Arsensaure Salze der Erden	16
VI.	Der Arsenikkies von Sahla in Schweden	19
VII.	Ein neues niobhaltiges Mineral	21
VIII.	Analyse von Mineralien	23
IX.	Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Von Dr. C. Claus	28
X.	Notizen.	
	1. Isomerie oder Identität des Aethylidenchlorürs und des gechlorten Chloräthyls. Von Fr. Beilstein	59

Seite
2. Analysen von Mineralquellen 60
3. Mineralanalysen 62
4. Ueber die Titansäure 63
5. Ueber das Pfeilgift 64

Zweites Heft.

XI. Fortsetzung der Beiträge zur näheren Kenntniss des Sauerstoffs. Von Prof. C. F. Schönbein in Basel
I. Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd 65
II. Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Zinkes, Cadmiums, Bleies und Kupfers 71
III. Ueber die langsamen Oxydationen unorganischer und organischer Körper in der atmosphärischen Luft 83
XII. Verhalten des Zinnoxyduls gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung. Von E. Lenssen 90
XIII. Ueber die Darstellungsarten der Jodsäure. Von Hermann Kämmerer aus Mutterstadt in der Pfalz . 94
XIV. Neues Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure . 96
XV. Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Antimonoxyd im Mineralreich 99
XVI. Ueber Tagilith und Libethenit und andere Phosphate . 101
XVII. Ueber organische Metallverbindungen 103
XVIII. Ueber Quecksilber-, Zinn- und Blei-Aethyl . . . 107
XIX. Ueber Diphosphoniumverbindungen 110
XX. Ueber Bibromessigsäure 112
XXI. Ueber eine zweite fluorescirende Substanz in der Rosskastanienrinde, das Paviin 115
XXII. Notizen.
1. Ueber die Reinigung der Platintiegel und das Verhalten derselben in der Gasflamme . . . 117
2. Arsenikhaltige Kleiderstoffe 121

Seite

3. Absorption des Arseniks durch Pflanzen aus künstlichen Düngestoffen 122
4. Ueber das Atomgewicht des Graphits . . . 124
5. Flugstaub aus Schmelzöfen für Silber-Kupfer- und Silber-Gold-Legirungen . . . . . —
6. Analyse des Boracits und Stasfurtits . . . 126
7. Wirkung der Luft auf Rohsoda 127

Drittes und viertes Heft.

XXIII. Bildung von Weinsäure aus Milchzucker und Gummi 129
Nachschrift.

XXIV. Einwirkung der Säuren auf Glykol 136

XXV. Anscheinende Umwandlung des Caseïns in Albumin bei der Milchsäuregährung 140

XXVI. Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Amylamin 144

XXVII. Neue stickstoffhaltige Derivate der Phenyl- und Benzoyl-Reihe 145

XXVIII. Ueber den Bau und die Bestandtheile der Kleberbläschen (Kleberkörnchen) in Bertholletia, deren Entwickelung in Ricinus, nebst einigen Bemerkungen über Amylonbläschen. Von O. Maschke . 148

XXIX. Ueber die Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff. Von P. Griess 208

XXX. Intermediäre Aether des Glykols. Von A. V. Lourenço 212

XXXI. Wirkung der organischen einbasischen Chlorüre auf das Glykol und seine zusammengesetzten Aether. Von A. V. Lourenço 214

XXXII. Ueber die Jodessigsäure. Von Perkin und Duppa 217

XXXIII. Ueber die Producte der Oxydation des Zinnchlorürs und die Auflösung einiger Oxyde in Zinnchlorid. Von Scheurer-Kestner 219

XXXIV. Ueber die Anwendung der schwefligen Säure und der schwefligsauren Alkalien als Reductionsmittel für Eisenoxydsalze 220

Seite

XXXV. Ueber eine neue Trennung der Phosphorsäure von den Basen. Von G. Chancel 222

XXXVI. Neue Trennung der Phosphorsäure. Von Persoz . 224

XXXVII. Beitrag zur Kenntniss des Verwesungsprozesses. Von H. Karsten 226

XXXVIII. Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren. Von Heintz 233

XXXIX. Ueber stickstoffhaltige Verbindungen. Von J. G. Gentele 243

XL. Notizen.

1. Verhalten der chlorigen Säure zu organischen Substanzen 252
2. Einige Selenmetalle 254
3. Nachweis des Phosphors in Vergiftungen . 255
4. Anwendung des Aluminiums und der Aluminiumbronze zu Messinstrumenten 256

Fünftes Heft.

XLI. Einige Beobachtungen über die Ceroxyde. Von Bergingenieur F. M. Stapff 257

XLII. Das Aequivalent des Cadmiums. Von E. Lenssen . 281

XLIII. Ueber Stickstoffchrom 282

XLIV. Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes. Von Prof. Schönbein . . . 285

XLV. Ueber eine eigenthümliche Säure, Diansäure, in der Gruppe der Tantal- und Niobverbindungen. Von Fr. v. Kobell 291

XLVI. Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper. Von A. Froehde, Oberlehrer in Berlin 303

XLVII. Notizen.

1. Hydrobenzamid und schweflige Säure . . . 314
2. Ueber Carbohydrochinonsäure 315
3. Analyse des Orthits von Arendal 317
4. Ueber Cyanallyl 318

Seite
5. Ueber das Phoren 319
6. Bestimmung des Kupferoxyduls neben Kupferoxyd 320

Sechstes Heft.

XLVIII. Untersuchungen über das Vorkommen des Phosphors im Gusseisen und über einige Phosphormetalle. Von Heinrich Struve 321

XLIX. Ueber die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure auf trocknem Wege. Von Heinrich Struve 345

L. Drehungsvermögen flüchtiger Oele, zusammengestellt nach den natürlichen Familien der Stammpflanzen. Von Dr. R. Luboldt in Dresden 352

LI. Verhalten der Aldehyde zu Säuren 359

LII. Derivate der Hippursäure 366

LIII. Verhalten des Hydrobenzamids zu Chlorwasserstoff . 368

LIV. Die Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel in organischen Verbindungen 375

LV. Notizen.

1. Ueber die Nichtidentität der Abgüsse verschiedener Metalle in derselben Form. Von Prof. Dove 377
2. Analyse des Chrysotils und Serpentins von Sala 378
3. Bestimmung freier Salpetersäure 379
4. Doppelsalze des Quecksilbercyanids 379
5. Atomgewicht des Broms 380
6. Sulfanilidsäure und salpetrige Säure 381
7. Analyse des Granat-Guanos 382
8. Anwendung der Schiessbaumwolle zum Filtriren starker Säuren u. s. w. 384

Siebentes und achtes Heft.

Seite

LVI. Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Wildungen. Von Prof. Dr. R. Fresenius, Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrathe 385

LVII. Mineralanalysen. Von Dr. C. Bergemann.

Konit 410

Einschlüsse im Gestein von Menzenberg . . . 411

Eisenhaltiger Nickelarsenikglanz 412

Silicate vom Frankenstein 413

Triplit von Peilau 414

LVIII. Mittheilungen aus dem Laboratorium von R. Schneider.

I. Vorläufige Mittheilung über das Verhalten des Stibäthyls gegen Sulfocyanallyl (Senföl) . . 417

II. Ueber das Verhalten des Jods gegen Zweifach-Schwefelzinn 419

III. Ueber das Jodantimon und die Isomorphie desselben mit dem Jodwismuth 420

IV. Ueber Wismuth- und Antimonjodosulfuret . . 422

V. Ueber eine neue Verbindung des Wismuths mit Jod und Sauerstoff 424

LIX. Chemische Notizen. Von Dr. Julius Löwe.

I. Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung des oxalsauren Kupferoxydes 425

II. Ueber das Verhalten des metallischen Zinks zu einer Lösung von Alaun 428

LX. Chemische Beiträge. Von Carl Diehl, stud. chem.

I. Ueber das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu schwefelsaurem Kalk 430

II. Das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu den Eisencyanür- und Eisencyanid-Verbindungen 433

LXI. Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Breslau. Mitgetheilt von Prof. Dr. C. Löwig.

1. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine Mischung von Jodäthyl und Schwefelkohlenstoff 441

2. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Schwefelkohlenstoff allein 448

3. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther 455

		Seite
LXII.	Ueber einige Derivate des Azoxybenzids. Von N. Zinin	456
LXIII.	Zersetzung des Alloxans durch Cyanüre	466
LXIV.	Ueber die Vulpinsäure	468
LXV.	Chemische Mittheilungen. Von J. Löwenthal.	
	1. Die Umwandlung des inactiven Sauerstoffs in activen	473
	2. Ueber Reductions- und Oxydationsanalysen	478
	3. Verhalten des Wasserstoffs unter höherem Druck	480
	4. Notiz in Betreff der Reinigung der bedruckten Zeuge vor dem Ausfärben	481
	5. Ventilation von Brunnen u. s. w.	—
LXVI.	Beiträge zur Kenntniss der Eiweisssubstanzen. Von Dr. A. Fröhde	483
XVII.	Erkennung und Unterscheidung der Alkalien in der Löthrohrflamme	491
LXVIII.	Bestimmung des Phosphorgehalts in Eisen und Eisenerzen mittelst molybdänsauren Ammoniaks. Von V. Eggertz, Professor an der Bergschule zu Fahlun	496
LXIX.	Notizen.	
	1. Wirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien	501
	2. Abwesenheit des Zuckers im Urin bei Diabetes insipidus	502
	3. Ueber den Brewsterit	503
	4. Arsennickel und Arsenkupfer	504
	5. Orthoklas, auf nassem Wege gebildet	—
	6. Whitneyit, ein neues Mineral	505
	7. Ueber den Boltonit	506
	8. Analyse des Bornits (Buntkupfererz) von Dahlonega	507
	9. Alisonit, ein neues Kupfer-Blei-Sulfuret. Guayacanit = Enargit	508
	Druckfehler	—

978
2

I.

Ueber die Zersetzungsproducte des salpetersauren Teträthylammoniumoxyds.

Von

Dr. Julius Josephy.

(Bericht aus dem Laboratorium des Dr. Sonnenschein in Berlin.)

Die neueren Forschungen über die organischen Basen haben uns mit Thatsachen bekannt gemacht, welche zu bestimmteren Ansichten über die Constitution derselben führen. Insbesondere ist der dem Ammoniak homologen Reihe von Basen grosse Aufmerksamkeit, zugewendet worden.

Nach Hofmann's Untersuchung lassen sich bekanntlich die Wasserstoffäquivalente des Ammoniaks durch organische Radicale ersetzen, und sowohl ihrer Zusammensetzung als ihren Eigenschaften nach lassen sich die dabei entstehenden Basen mit dem Ammoniak resp. dem Ammoniumoxyd vergleichen.

Es wäre nun von Interesse zu wissen, ob auch in Betreff der Zersetzungsproducte eine Analogie vorhanden ist. — Um diese Frage einer näheren Erörterung zu unterziehen, wurde das salpetersaure Teträthylammoniumoxyd der trockenen Destillation unterworfen.

Nachdem zu diesem Zwecke das Salz auf die von Hofmann*) angegebene Weise rein dargestellt war, wurde die Zersetzung in einer tubulirten Retorte vorgenommen.

*) Ann. der Chem. u. Pharm. LXXVIII, 255 ff.

Behufs derselben wurde zuvörderst die atmosphärische Luft aus der Retorte vermittelst eines Kohlensäurestromes fortgeschafft und dann die Retorte erhitzt. Jedoch hat man hierbei die Vorsicht zu gebrauchen, mit der Erwärmung, die man überhaupt nur am Ende des Processes sehr verstärken darf, langsam vorzugehen, da sonst eine zu heftige Entwicklung von Dämpfen statt findet, wodurch ein bedeutender ja fast gänzlicher Verlust des Destillates kaum zu vermeiden ist.

Die sich entwickelnden gelbrothen Dämpfe wurden in eine Vorlage geleitet, aus der eine Röhre in einen mit Wasser gefüllten über eine pneumatische Wanne gestülpten Cylinder führte, zu dem Zwecke, um etwa entstehende permanente Gase erkennen zu können. Sie fanden sich indess nicht vor.

Das in der Vorlage befindliche Destillat selbst war von schwerflüssiger Consistenz und zeigte alkalische Reaction. — An der Oberfläche zeigten sich einige Tropfen, die auf der Flüssigkeit herumschwammen, und sich im Wasser vollkommen klar auflösten.

Nach Zusatz von Salzsäure setzten sich beim Abdampfen Krystalle ab, die als Krystalle von Salmiak erkannt wurden.

In der Retorte, die gegen Ende des Processes einem ziemlich hohen Hitzegrad ausgesetzt wurde blieb Kohle zurück.

Um nun das Destillat in einem reineren Zustande zu erhalten, wurde dasselbe in einer Retorte einer abermaligen Destillation unterworfen. Die angewandte Hitze überstieg im Anfang 100—120° nicht und wurde, wie vorher, nur zuletzt erhöht. Es blieb auch hier in der Retorte ein Rückstand von reiner Kohle. Die übergehenden Dämpfe indess waren nicht mehr gelbroth, sondern hatten eine hellere Farbe, die zuerst fast ganz weiss war, nur gegen das Ende einen Stich ins Gelbe zeigte. — Sie waren von stechendem Geruch. —

Im Halse der Retorte fanden sich nach Beendigung der Operation kleine Krystalle, aus denen sich beim Ueber-

giessen mit Säure — Kohlensäure, mit Kali dagegen Ammoniak entwickelte.

Zu einem Theile des so rectificirten Destillates, wurde eine Lösung von Platinchlorid hinzugesetzt; der entstehende orangegelbe regulär krystallinische Niederschlag, von dem 1,76 Grm. in Arbeit genommen wurden, enthielt 0,79 Grm. also 44,9 p.C. Platin; war also als ein Niederschlag von Platinchloridammonium, dem theoretisch 44,8 p.C. metallisches Platin entsprechen, anzusehen.

Die in dem Retortenhalse vorgefundenen kleinen Krystalle sind somit kohlensaures Ammoniak.

Da das Destillat den bekannten, ebenso charakteristischen wie penetranten Geruch von Cyanäthyl zeigte, so wurde ein Theil desselben zur Prüfung in schmelzendes Kalium gebracht und kurze Zeit damit erhitzt. Die abgekühlte erstarrte Masse wurde mit Wasser ausgezogen, filtrirt und mit Eisenoxyduloxyd auf Cyan geprüft. Aus dem bald darauf entstehenden, auf Zusatz von Salzsäure nicht verschwindenden Niederschlag von Berlinerblau war die Anwesenheit desselben deutlich zu erkennen. —

Zur Sicherheit wurde eine zweite Probe gemacht. Der Rest des Filtrates wurde nämlich mit Schwefelammonium wiederholt gekocht, um im Falle der Gegenwart von Cyan zur Entstehung von Rhodan Anlass zu geben. — Nachdem das überschüssige Schwefelammonium durch anhaltendes Kochen verflüchtigt war, wurde der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt. — Es wurde auch hierbei durch die beim Zusatz von Eisenoxydlösung sofort entstehende rothe Farbe, das bereits oben gefundene Resultat bestätigt.

Da nun in der unveränderten Substanz Cyan nicht nachzuweisen war, so konnte um so eher die Anwesenheit des Cyanäthyls vermuthet werden, da auch die sonstigen charakteristischen Eigenschaften desselben vorhanden waren.

Bestätigt wurden diese Versuche durch das Resultat, das die Verbrennung ergab. Behufs derselben wurde das Cyanäthyl durch eine Kochsalzlösung ausgeschieden und dann mit einer Pipette abgehoben.

Die Analyse ergab bei Anwendung von 2,73 Grm. Substanz folgende Werthe:

Theorie		Versuch	
C_6 = 24 — 55,81 p.C.;		1,524 = 55,82 p.C.	
H_5 = 5 — 11,63 „		0,315 = 11,54 „	
N = 14 — 32,56 „		0,888 = 32,53 „	
43;	100,00	2,727;	99,89 p.C.

Es ist somit die Anwesenheit des Cyanäthyls ausser allen Zweifel gesetzt.

Das oben erwähnte, auf dem Destillat schwimmende Oel, konnte seiner geringen Menge halber leider nicht näher untersucht werden, obgleich mehrere Unzen des salpetersauen Salzes in Arbeit genommen waren. Doch ist es aus der Entstehung von Aethylen bei der Zersetzung des Teträthylammoniums nach der Formel

$$C_{16}H_{20}NO = C_{12}H_{15}N + C_4H_4 + HO$$

wahrscheinlich, dass auch hierbei ein Körper von der Zusammensetzung C_4H_4 entstanden sei.

Ausserdem fand sich noch Wasser, so dass also im Ganzen bei der Zersetzung des salpetersauren Teträthylammoniumoxyds vier Producte auftreten:

1) Kohlensaures Ammoniak.
2) Cyanäthyl.
3) Das Oel von der (wahrscheinlichen) Zusammensetzung C_4H_4.
4) Wasser.

Ausserdem Kohle, so dass sich also folgende Formel ergeben würde

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO, NO_5, HO =$$

$$= CO_2, NH_3, HO + C_6H_5N + 2C_4H_4 + C + 4HO.$$

II.

Ueber die organischen metallhaltigen Radicale.

Von

August Cahours.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 17.) p. 833. u. t. XLIX. (No. 2.) p. 87.)

Meine vor einigen Jahren mit Riche gemachten Untersuchungen über die Verbindungen, welche durch Vereinigung des Zinns mit den Alkoholradicalen entstehen, zeigten, dass ein Radical von der Formel $C_{2m}H_{2m+1}Sn$ existirt. Unsere Resultate stimmen überein mit den zu gleicher Zeit von Frankland veröffentlichten. Löwig, der gleichfalls Untersuchungen über diesen Gegenstand machte, hat gezeigt, dass eine grosse Anzahl zinnhaltiger Radicale existirt, von denen einige eine ganz anomale Zusammensetzung haben. Bei Wiederaufnahme der Versuche über diesen Gegenstand erhielt ich Resultate, von denen ich zunächst die folgenden mittheile.

Würtz hat gezeigt, dass sich bei Einwirkung von Kalium oder Natrium auf die Jodüre von Methyl, Aethyl oder Amyl die alkalischen Jodüre bilden und die metallhaltigen Alkoholradicale frei werden. Ich habe gefunden, dass sich beim Erhitzen von Jodmethyl oder Jodäthyl mit reinem Zinn in verschlossenen Gefässen auf 140—150°, fast nur die schön krystallisirten Producte

$$C_2H_3SnJ \text{ und } C_4H_5SnJ$$

bilden, während keine wahrnehmbare Gasentwicklung stattfindet. Auf diese Thatsachen hin habe ich die Einwirkung von Natrium-Zinnlegirungen mit verschiedenem Metallgehalte auf die Jodwasserstoffäther der Alkoholreihen untersucht. Ich liess in verschlossenen Röhren auf Jodäthyl oder Jodamyl Legirungen einwirken, die auf 1 Th. Natrium 4, 6, 8, 10, 12, 18, 24, 50, 100 Theile Zinn enthielten.

Mit den Legirungen 1 Th. Na auf 4 oder 6 Th. Sn

erhält man fast nur die freien Radicale, während alle übrigen Legirungen nur Jodüre geben.

Die Legirungen mit 8, 10 und 12 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium geben mit Jodäthyl fast nur ein flüssiges Jodür, welches flüchtig ist, sehr scharf, senfähnlich riecht und zu Thränen reizt. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel ausgedrückt:

$$(C_4H_5)_3Sn_2J = 4 \text{ Vol. Dampf.}$$

Dieses Jodür siedet bei 208—210° und hat bei 15° ein spec. Gewicht = 1,833; es giebt bei Behandlung mit verschiedenen löslichen Silbersalzen Jodsilber und Salze von der Formel:

$$(C_4H_5)_3Sn_2OA,$$

welche meistens sehr schön krystallisiren. Das die Base dieser Salze bildende Oxyd ist flüchtig, riecht sehr stark (man findet diesen Geruch in allen seinen Verbindungen wieder) und sättigt die Säuren sehr gut. Das Oxyd hat die Formel $(C_4H_5)_3Sn_2O$.

Die Legirungen mit 18 und 24 Th. Zinn auf 1 Th. Natrium liefern ausser dem erwähnten Jodür eine in schönen Nadeln krystallisirende Verbindung, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren vollkommen geruchlos erhalten wird und das Stannäthyljodür C_4H_5SnJ ist.

Die Legirungen mit 4—6 Th. Zinn geben nur die Radicale. Das eine, sehr flüssige und ohne Zersetzung flüchtige ist das Sesquistannäthyl $(C_4H_5)_3Sn_2$.

Es absorbirt den Sauerstoff direct und giebt das obenerwähnte krystallisirte Oxyd; ebenso verbindet es sich direct mit Jod, Chlor, Brom unter Bildung flüssiger Verbindungen. Setzt man das Jod in kleinen Portionen zu und erkaltet das Gemisch so entsteht das flüssige Jodür, thut man diess aber nicht, so krystallisirt eine Verbindung in schönen Nadeln heraus, während gleichzeitig Jodwasserstoffäther entsteht.

Um über die Natur dieser Reaction klar zu werden, liess ich Krystalle von Jod in vollkommen reines Sesquistannäthyljodür fallen; das Jod verschwand schnell und die Mischung erhitzte sich, ich fügte, um die Reaction zu begünstigen so lange unter schwachem Erhitzen Jod zu,

bis bleibende Braunfärbung eintrat und erhielt auf solche Weise zwei Producte, die sehr leicht getrennt werden können. Das erste Product ist eine sehr bewegliche, zwischen 70 und 75° siedende Elüssigkeit, es ist Jodäthyl; das zweite, welches in schönen Prismen krystallisirt, ist Stannäthyljodür. Diese sehr scharfen Reactionen können durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

$$\underbrace{(C_4H_5)_3Sn_2} + 3J = 2\underbrace{(C_4H_5SnJ)} + \underbrace{C_4H_5J}.$$

Sesquistannäthyl. Stannäthyljodür. Jodäthyl.

$$\underbrace{(C_4H_5)_3Sn_2J} + 2J = 2(C_4H_5SnJ) + C_4H_5J.$$

Sesquistannäthyljodür.

Man kann also von der Reihe des Sesquistannäthyls in die des Stannäthyls, welches mehr Stabilität zeigt, übergehen.

Das Brom verhält sich dem Jod ganz ähnlich.

Das zweite Radical, welches bei Einwirkung des Jodäthyls auf eine an Natrium reiche Legirung entsteht, ist flüssig wie das vorige, jedoch so dick wie ein fettes Oel und leicht löslich in Alkohol. Es wird in der Wärme zersetzt und ist das Stannäthyl, C_4H_5Sn. Chlor, Brom und Jod verbinden sich direct damit unter Rückbildung der krystallisirten Chlorüre etc. des Stannäthyls. Es absorbirt den Sauerstoff direct und giebt damit endlich ein festes weisses Pulver, das mit Säuren gut krystallisirte Salze bildet.

Das Jodmethyl giebt mit reinem Zinn oder mit Zinn-Natriumlegirungen ganz ähnliche Resultate, wie das Jodäthyl.

Bei allen Abänderungen des Versuchs erhielt ich nur die erwähnten Radicale. Das Zinn giebt also mit Methyl und Aethyl die folgenden Radicale.

Stannmethyl C_2H_3Sn. Stannäthyl C_4H_5Sn.

Sesquistannmethyl $(C_2H_3)_3Sn_2$. Sesquistannäthyl $(C_4H_5)_3Sn_2$.

Die Radicale der ersten Gruppe liefern mit Sauerstoff feste, krystallisirbare, geruchlose Verbindungen, die der zweiten dagegen krystallisirte, flüchtige Verbindungen, welche durchdringend riechen und diese Eigenschaft allen andern Verbindungen, die sie eingehen, mittheilen.

Auf gleiche Weise, wie ich in vorliegender Arbeit

hauptsächlich die Eigenschaften der zinnhaltigen Aethyl- und Methylverbindungen besprochen habe, werde ich in einer späteren, die Eigenschaften der analogen bleihaltigen Radicale beschreiben.

Das Magnesium wirkt gleichfalls energisch auf Jodäthyl ein und liefert Producte, welche den mit Zink erhaltenen ganz ähnlich sind.

Der Phosphor und das Arsen haben bekanntlich eine grosse Neigung, mit verschiedenen einfachen Körpern Verbindungen von der Formel

$$\begin{matrix} PX_3 \\ PX_5 \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} AsX_3 \\ AsX_5 \end{matrix}$$

zu bilden, in welcher X einen einfachen Körper, oder auch eine Vereinigung verschiedener Körper, repräsentiren kann, wie es in den nachfolgenden Verbindungen der Fall ist

$PCl_3O_2, PCl_3S_2, PO_3S_2$ u. s. w. und ebenso AsO_3S_2 etc.

Wenn der Körper X, welcher sich mit P oder As verbinden kann, ähnliche chemische Functionen wie der Wasserstoff besitzt und nicht in solchen Proportionen eintritt wie dieser, so dass er P oder As nicht zu sättigen vermag, so wird die durch ein solches Zusammentreten entstehende Verbindung nothwendig fähig sein, sich noch mit O, Cl, J, S etc. verbinden zu können und damit bestimmte Verbindungen bilden, wie es ein einfacher Körper thut; ebenso wird der Körper X, unter diesen Umständen, durch geeignete Reagentien von diesen Verbindungen wieder getrennt werden können. Die neue Substanz von solchen Eigenschaften, verbunden mit einem einfachen Körper, würde daher ein wahres Radical darstellen.

Wenn man Arsenikzink mit Jodmethyl, in einer zugeschmolzenen Röhre auf 175—180° erhitzt, so verschwindet das Jodmethyl vollständig und man erhält eine feste Masse von graulicher Farbe, welche ziemlich löslich in kochendem Alkohol ist. Beim Verdampfen dieser Lösung entstehen schöne prismatische Krystalle, vollkommen farblos und sehr glänzend. Ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formeln ausgedrückt:

$$C_8H_{12}ZnAsJ_2 = C_8H_{12}AsJ, ZnJ.$$
$$C_8H_{12}CdAsJ_2 = C_8H_{12}AsJ, CdJ.$$

Bringt man die Zinkverbindung in kochende Aetzkalilösung, so scheidet sich ein schweres Oel aus, welches beim Erkalten fest wird. Diese feste Masse wurde gepulvert und 20 Stunden der Luft ausgesetzt, wobei das anhaftende Kali in kohlensaures Salz überging und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen; dieser liess beim Verdampfen schöne farblose Prismen von Arsenmethyliumjodür zurück. Die Kalilauge enthielt Zinkoxyd in Lösung, welches nach dem Sättigen der Flüssigkeit mit Salzsäure, durch kohlensaures Natron ausgefällt wurde.

Wird statt des Jodmethyls Jodäthyl angewendet, so erhält man schön krystallisirbare Verbindungen, welche mit den soeben erwähnten isomorph sind und deren Zusammensetzung durch die Formeln ausgedrückt wird.

$$C_{16}H_{20}ZnAsJ_2 = C_{16}H_{20}AsJ, ZnJ.$$
$$C_{16}H_{20}CdAsJ_2 = C_{16}H_{20}AsJ, CdJ.$$

Mit freiem Arsenik und Jodmethyl oder Jodäthyl erhält man:

$$C_{16}H_{12}As_2J_4 = C_8H_{12}AsJ, AsJ_3.$$
$$C_{16}H_{20}As_2J_4 = C_{16}H_{20}AsJ, AsJ_3.$$

Durch Behandlung dieser Producte mit warmer und concentrirter Aetzkalilösung spalten sie sich nach Art der vorhergehenden, indem sie arsenigsaures Kali, Jodkalium und die Jodüre von Arsenmethylium und Arsenäthylium geben.

Wenn man dagegen die Mischung zur Trockne verdampft und dann in einer indifferenten Atmosphäre destillirt, so gehen ölige Producte über, deren Geruch an Arsenwasserstoff erinnert und die reines Arsentrimethyl und Arsentriäthyl sind.

Die Doppeljodüre, welche ich nach den beschriebenen Methoden erhielt, eigneten sich am besten zur Darstellung der Verbindungen:

$$As(C_2H_3)_3 \quad \text{und} \quad As(C_4H_5)_3.$$
$$As(C_2H_3)_3J \quad \text{und} \quad As(C_4H_5)_3J.$$

Bei Behandlung des Arsentrimethyls mit Jodäthyl und des Arsentriäthyls mit Jodmethyl, wobei die Gemische nur langsam fest werden, erhält man vollkommen krystallisirte Verbindungen, die isomorph sind mit den Jodüren des Ar-

senmethyliums und des Arsenäthyliums. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel ausgedrückt:

$$As(C_2H_3)_3(C_4H_5)J \text{ und } As(C_4H_5)_3(C_2H_3)J.$$

Das Arsentrimethyl ist eine farblose, sehr dünne Flüssigkeit, welche unter 100° siedet. Es liefert mit Sauerstoff eine sehr zerfliessliche Verbindung, die im Vacuum schöne Krystalle giebt, welche in Berührung mit der Luft rasch zerfliessen. Es verbindet sich leicht mit Schwefel und giebt sehr schöne farblose Prismen, die man sehr vollkommen und sehr gross, durch langsames Verdampfen einer wässrigen oder alkoholischen Lösung erhält. Ebenso verbindet es sich mit Jod und Brom. Diese verschiedenen Verbindungen haben die Formeln:

$$As(C_2H_3)_3O_2. \quad As(C_2H_3)_3Br_2.$$
$$As(C_2H_3)_3J_2. \quad As(C_2H_3)_3S_2.$$

Das krystallisirte Phosphorzink, welches man durch Erhitzen von Zink in Phosphordampf erhält, der mittelst Wasserstoff über das Metall weggeführt wird, verhält sich gegen Jodmethyl und Jodäthyl bei 180°, wie das Arsenikzink und giebt ähnliche Producte. Durch Ausziehen des Inhalts der Röhren mit kochendem Alkohol und Verdampfen im Wasserbade, erhält man gelbliche Producte von schwammigem Ansehen. Werden diese mit einer kleinen Menge schwachen Alkohols behandelt, so erhält man eine Lösung, welche beim Abdunsten im Vacuum schöne bernsteingelbe Krystalle giebt, die isomorph mit den durch Arsenikzink erhaltenen sind. Beim Behandeln dieser Krystalle mit warmer Kalilösung, scheidet sich ein schweres Oel ab, das beim Erkalten fest wird und sich leicht in Alkohol löst. Diese Lösung giebt beim Verdampfen schöne farblose Nadeln, welche Phosphäthyliumjodür und Phosphomethyliumjodür sind:

$$P(C_4H_5)_4J$$
$$P(C_2H_3)_4J.$$

Diese Producte zersetzen sich bei der Destillation, wie die vorhergehenden, unter Entwicklung von flüssigem Trimethylphosphin und Triäthylphosphin. Diese letzteren er-

hitzen sich stark mit Jodmethyl oder Jodäthyl unter Regeneration der Verbindungen:

$$P(C_2H_3)_4J \text{ und } P(C_4H_5)_4J.$$

Jodäthyl und Jodmethyl reagiren in geschlossenen Gefässen und unter Anwendung von Wärme, lebhaft auf freies Antimon und auf Antimonzink. Die Producte gaben bei Destillation mit Kalistücken Stibäthyl, sie konnten aber wegen ihrer klebrigen Beschaffenheit und der Unmöglichkeit sie zu reinigen, nicht analysirt werden.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass bei wechselseitiger Wirkung der Jodüre von Aethyl oder Methyl und der Körper aus der Phosphorgruppe, die hauptsächlich entstehenden Verbindungen, die Jodüre von Phosphäthylium und Arsenäthylium etc. sind, welche auf folgende Weise ausgedrückt werden können RMe_4J; RAe_4J, welche zur Gruppe RX_4 gehören.

III.

Ueber die Rosolsäure.

Bei Gelegenheit von Versuchen, die sogenannte rohe Carbolsäure des Gastheers in ein Kalksalz umzuwandeln, ist Hugo Müller (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI. p. 1.*) auf die von Runge entdeckte (s. dies. Journ. I, 24.) und seitdem wieder in Vergessenheit gerathene, mancherseits sogar angezweifelte sogenannte Rosolsäure gestossen. Es hatte sich nämlich der rohe carbolsaure Kalk, als er mehrere Monate in einem warmen Trockenraum aufbewahrt worden, in eine rothe Masse verwandelt, welche keine Spur Carbolsäure mehr enthielt, in Wasser theilweis mit rother Farbe sich löste und theilweis einen braunen Rückstand einer harzartigen Substanz nebst Kalkerde und kohlensauren Kalk hinterliess. Die rothe Lösung enthielt hauptsächlich Rosolsäure.

Um diese in möglichst reinem Zustande zu gewinnen, erschöpfte der Verf. das rohe Kalksalz mit verdünnter

kochender Lösung von kohlensaurem Ammoniak und dampfte die carmoisinrothe Lösung fast zur Trockne. Dabei entwich Ammoniak, die Farbe wurde gelblich roth und es fiel eine dunkle harzartige Substanz zu Boden, welche sich als die rohe Rosolsäure auswies. Behufs ihrer Reinigung wurde sie nach Runge's Methode mit Weingeist, Kalkhydrat, Wasser und Essigsäure behandelt; aber auf diese Weise war der Kalkgehalt nicht vollständig zu entfernen. Es gelang dieses erst durch nochmalige Lösung in Weingeist, Zusatz von etwas Salzsäure und Ausgiessen in eine grosse Menge Wassers.

Die so gewonnene Rosolsäure war rein und stellt, mit Wasser gekocht, eine dunkel grünliche amorphe Substanz dar mit dem Glanz der Canthariden. Gepulvert ist sie hellroth wie das Carajuru (s. dies. Journ. LXXI, 198.) und nimmt wie dieses beim Reiben mit einem harten glatten Körper einen hellen Goldglanz an. In dünnen Schichten ist sie mit schön rother, sehr dünn mit dunkeloranger Farbe durchsichtig; aus alkoholischer Lösung mit Wasser niedergeschlagen, bildet sie ein hellrothes flockiges Pulver vom Ansehen des basisch chromsauren Bleioxyds.

Bei 60° C. backt sie zusammen, in kochendem Wasser schmilzt sie zu einer schweren, dunkelgrünen, fast schwarzen Flüssigkeit. Im Glasrohr erhitzt giebt sie einen gelben Rauch, aber der grösste Theil bleibt als eine schwer verbrennliche Kohle zurück.

In Aether und Alkohol löst sich Rosolsäure sehr leicht und die braungelben Lösungen hinterlassen sie beim Verdampfen amorph. Auch Carbolsäure und Holztheer-Kreosot lösen sie mit Leichtigkeit. Dasselbe gilt von concentrirten Säuren, wie Essig-, Salz- und Schwefelsäure; Wasser fällt aus der braungelben Lösung flockige Säure.

Im Widerspruch mit Runge's Angaben fand der Verf., dass auch kaltes Wasser von der ganz reinen Säure ein wenig, kochendes Wasser viel mehr auflöst; aus letzterem scheidet sich beim Erkalten der grössere Theil mit schön zinnoberrother Farbe wieder aus.

Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff lösen die Säure nicht.

Unter den Säuren gehört die Rosolsäure zu den schwächsten. Sie verbindet sich nur mit Ammoniak, den fixen Alkalien und den Erdenhydraten zu dunkelrothen Salzen, die mit prächtig rother Farbe in Wasser und Alkohol sich lösen, aber so unbeständig sind, dass sie durch die Kohlensäure der Luft, und durch Sonnenlicht völlig zerstört werden.

Die über Aetzkalk im luftleeren Raume verdampfte Lösung des *Kalksalzes* hinterlässt ein körniges oder krystallinisches Pulver, welches gepresst dem Carthamin gleicht.

Das *Magnesia-Salz* ist verhältnissmässig am beständigsten und bei der Reinigung der Säure würde am besten Magnesia anwendbar sein.

Mit keinem Metallsalze erzeugt ein lösliches rosolsaures Salz einen Niederschlag, und auch kein Farbelack entsteht durch Thonerde oder ähnliche Oxyde. Diess widerspricht Runge's Angaben. Aber wenn auch Runge Recht hätte, so wäre für die Anwendung der Rosolsäure in der Färberei wegen ihrer Unbeständigkeit nicht viel zu hoffen.

Chlor und Brom veranlassen in der Lösung der Rosolsäure in Weingeist oder Alkalien eine hellgelbe Fällung, die sich nicht wieder mit rother Farbe in Alkalien löst. Aehnlich wirkt heisse Salpetersäure. Alkalische Traubenzuckerlösung ist ohne Wirkung auf die Säure.

Die über Schwefelsäure getrocknete und in Sauerstoff verbrannte Säure, hatte die Zusammensetzung $C_{46}H_{22}O_8$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	76,24	75,61	76,27
H	5,88	5,78	6,05
O	—	—	17,68

Die wahre Formel liess sich wegen der Unbeständigkeit ihrer Salze nicht festsetzen.

Alle Versuche zur Isolirung derjenigen Substanz, aus welcher in Berührung mit Luft und Kalk die Rosolsäure entstehen mag, waren fruchtlos. Der Verf. meint, dass sie der Pyrogallussäure und dem Brenzcatechin, die ja auch

in den Destillationsproducten der Hölzes vorkommen, ähnlich sein möge.

Auf dem von Runge vorgeschriebenen Wege fand der Verf. weder im Kohlentheer noch in der Carbolsäure des Handels eine Spur Rosolsäure, obwohl beide lange Zeit mit Aetzkali der Luft ausgesetzt waren.

IV.

Ueber die Bromüre und Jodüre des Wismuths, Antimons und Arseniks.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. 1859. t. XLVIII. (No. 17.) p. 837.)

Die bisher zur Darstellung bestimmter Verbindungen, zwischen den in der Ueberschrift genannten Körpern angewendeten Methoden sind nicht zweckmässig, woher es wohl auch kommen mag, dass diese Verbindungen wenig untersucht sind. Nach folgendem Verfahren erhält man diese Verbindungen auf sehr leichte Weise und sogar in messbaren Krystallen.

Man lasse das Brom oder Jod in Gegenwart einer Flüssigkeit auf das eine oder andere Metall wirken, welche ein Lösungsmittel für das Metalloïd und zugleich für das entstehende Product ist; so erhielt ich, z. B. das Wismuthbromür, indem ich pulverförmiges Wismuth in wasserfreien Aether eintrug, der sein gleiches Volumen Brom enthielt, das Bromür des Arseniks oder Antimons durch Einwirkung des gepulverten Metalls auf Brom, das durch Schwefelkohlenstoff verdünnt war.

Ebenso erhält man die Jodüre von Arsenik und Antimon, welche beide löslich in Schwefelkohlenstoff sind und aus diesem krystallisiren.

Die drei Bromüre sind bei Gegenwart von Wasser sehr

veränderlich, jede Spur Wasser im Lösungsmittel giebt eine äquivalente Menge Oxybromür in Form eines weissen Niederschlags.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass sie dazu dienen kann die geringste Menge Wasser in den Lösungsmitteln nachzuweisen.

Das Wismuthbromür, $BrBr_3$, Arsenikbromür, $AsBr_3$, und Antimonbromür, $SbBr_3$ schmelzen bei wenig erhöhter Temperatur, sie zerfliessen an der Luft in der angegebenen Reihenfolge; das erste krystallisirt in der Leere in schönen Prismen, ähnlich denen des Arsenikbromürs.

Das Antimonbromür bildet rhombische Octaëder, bisweilen mit Endflächen.

Das Jodür des Arseniks, AsJ_3 und des Antimons SbJ_3, verändern sich nicht an der Luft; sie sind isomorph und bilden schöne rothe Blätter des rhomboëdrischen Systems.

Ausser den Hauptflächen beobachtet man oft secundäre Flächen, welche hemiëdrischen Formen anzugehören scheinen; diese Formen entstehen mit dem Arsenikjodür leicht, wenn man bei Gegenwart von überschüssigem Jod krystallisiren lässt; das Product verliert diesen Ueberschuss beim Liegen an der Luft; wobei sich die krystallinische Form nicht ändert, sondern nur die Farbe von Braun in Roth übergeht.

Man kannte bis jetzt keine Doppelsalze dieser Bromüre und Jodüre, wahrscheinlich weil sich dieselben bei Gegenwart von Wasser zersetzen, selbst wenn dieses mit Brom- oder Jodkalium gesättigt ist. Ich habe sie ohne Mitwirkung des Wassers dargestellt. So erhält man ein in schönen gelben Blättern krystallisirendes Doppelsalz, wenn syrupdickes Wismuthbromür einen Augenblick mit Bromammonium erhitzt wird und das Gemisch erkaltet.

Dasselbe Bromür kann unter ähnlichen Umständen ein in schönen Prismen krystallisirendes Doppelsalz geben. Auch diese Bromsalze werden durch Wasser sehr leicht zersetzt.

Das angegebene Verfahren gelingt sehr gut; die bromhaltige Flüssigkeit erhitzt sich zwar leicht, wenn man

schnell verfährt und macht desshalb Abkühlung des Ballons nöthig.

Diese Vorsichtsmaassregeln sind bei Darstellung der Jodüre weniger nöthig; ich habe gefunden, dass das Licht die Reaction beschleunigt.

Da das Arsenikjodür in der Medicin Anwendung findet, so kann man es auf nassem Wege in vollkommen constanter Zusammensetzung erhalten, was bei dem auf trocknem Wege dargestellten nicht der Fall ist.

Ich habe oben erwähnt, dass diese Verbindungen noch nicht in genau bestimmter Form bekannt sind, muss aber hinzufügen, dass seit meiner Untersuchung W. Wallace (s. dies. Journ. 77. 320. u. 78. 119.), das Bromür und Jodür des Arseniks auf trocknem Wege im krystallisirten Zustande erhalten hat.

V.

Trennung des Arsens von andern Metallen. Arsensaure Salze der Erden.

Die bekannte Schwierigkeit, welche die Trennung des Arsens als Schwefelmetall von gewissen Metallen, z. B. von Kupfer (s. Bloxam dies. Journ. LXXII, 183.) darbietet, hat Fr. Field veranlasst, weitere Scheidungsmethoden zu versuchen (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 6.) und er hat sein Augenmerk auf die Trennung des Arsens als Arsensäure gerichtet. Die schon hinlänglich empfohlene Methode durch Fällung als *arsensaure Ammoniak-Magnesia* hat auch er bewährt gefunden; nur empfiehlt er grosse Sorgfalt beim Trocknen derselben. Er hat gelegentlich den Wasser- und Ammoniakgehalt des Salzes bei verschiedenen Temperaturen untersucht und fand, dass dasselbe bestehe

bei 38°—100° C. aus $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\ddot{\dot{A}}s + 3\dot{H}$
„ 100° „ „ „ $+\dot{H}$
„ 144,5° „ „ $(\dot{M}g_2\dot{N}H_4)\ddot{\dot{A}}s$
„ 316° „ „ $\dot{M}g_2\ddot{\dot{A}}s$

Die Löslichkeitsversuche des Verf.'s weichen von denen Fresenius' (Quantit. Analyse 4. Aufl. p. 156) beträchtlich ab. Nach ihm löst sich von dem bei 100° getrockneten Salz

1 Th. in 7143 Th. kaltem Wasser

1 Th. in 14300 Th. eines Gemisches aus 9 Th. Wasser und 1 Th. Ammoniak von 0,880.

1 Th. in 7143 Th. Salmiaklösung (5 p.C. Salmiak enthaltend).

Der Verf. hat ausserdem das Verhalten der Arsensäure zur Baryt- und Talkerde untersucht und wir theilen die Resultate davon mit, soweit sie nicht schon anderweitig bekannt sind.

Arsensaure Baryterde, gefällt durch Chlorbaryum aus einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Arsensäurelösung, besteht bekanntlich aus $\dot{B}a_3\ddot{A}s$ und verliert wenig über 100° C. all sein Wasser, zwischen 145° und der Rothgluth nichts weiter. Die Zahlen, welche der Verf. bei seinen Löslichkeitsversuchen erhielt, weichen sehr von den Angaben Laugier's und Berzelius' ab. Es löst sich

1 Th. des Salzes in 1818 Th. kalten Wassers.

1 Th. des Salzes in 33300 Th. eines Gemisches aus 9 Th. Wasser und 1 Th. Ammoniak von 0,880 spec. Gew.

1 Th. des Salzes in 519 Th. Salmiaklösung (5 p.C. Salmiak enthaltend).

Trotz dessen kann zuweilen ein Barytsalz allenfalls zur Bestimmung der Arsensäure, wenn man Salmiak vermeiden und mit Ammoniakwasser auswaschen darf, angewendet werden; jedenfalls lässt sich geringe Beimengung von Arsen in Kupfer qualitativ gut entdecken, denn als 100 Th. Kupfer mit 0,2 $\ddot{A}s$ gemengt oxydirt waren, erhielt man in der ammoniakalischen Lösung nach 12 Stunden noch deutlichen Niederschlag. In der Säurelösung der Mineralien, die Kupfer, Arsen und Nickel enthalten, kann man durch Chlorbaryum zuerst die Schwefelsäure und im ammoniakalischen Filtrat die Arsensäure bestimmen.

Arsensaurer Kalk. Wenn Arsensäure mit nur wenig überschüssigem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium

vermischt wird, so entsteht ein Niederschlag, der aus einem krystallinischen Pulver und ziemlich grossen Nadeln besteht. Derselbe, mit schwachem Ammoniak gewaschen, verliert von 145° bis zum Glühen etwa 6,8 p.C., entwickelt mit Kali gekocht reichlich Ammoniak und enthält nach der Analyse höchst wahrscheinlich ein Gemenge von $\dot{C}a_3\ddot{\dot{A}}s$ und von $(\dot{C}a_2\dot{N}H_4)\ddot{\dot{A}}s$, womit der Glühverlust (als Ammoniak gerechnet) übereinstimmt.

Die Verbindung von arsensaurem Kalk mit Ammoniak kann direct dargestellt werden, wenn zu Chlorcalcium ein beträchtlicher Ueberschuss von Ammoniak und $(\dot{N}H_4)_3\ddot{\dot{A}}s$ gemischt wird. Aus schwachen Lösungen krystallisirt diess Salz in nadelförmigen Krystallen, aus concentrirten scheidet es sich krystallinisch aus. Bei 100° C. besteht es aus $(\dot{C}a_2\dot{N}H_4)\ddot{\dot{A}}s + \dot{H}$ und das Wasser verliert es wenig über 100°. Es löst sich

1 Th. des Salzes in 5000 Th. Wassers von gewöhnl. Temperatur.

1 Th. des Salzes in 100000 Th. Amoniak-Wasser (s. oben).

1 Th. des Salzes in 241 Th. Salmiaklösung (s. oben).

Trotz der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Kalk-Ammoniak-Arseniats in wässrigem Ammoniak, lassen doch die andern Eigenschaften des Salzes nicht wohl seine Anwendbarkeit als Bestimmungsmittel zu.

Bei der Analyse der Nickel- und Kobalt-Erze lässt sich die Arsensäure vollständig durch Kalilauge von den beiden Oxyden trennen, wenn man ihre salzsaure Lösung damit kocht. Ammoniak zersetzt bekanntlich die Arseniate von Nickel und Kobalt nicht vollständig und überdiess löst es etwa vorhandenes arsensaures Eisenoxyd in beträchtlicher Menge auf. Denn wenn arsenikalisches Kobalterz nach der Oxydation mit Ammoniak übersättigt wird, so entsteht eine schön braune Lösung; ist jedoch im Erz nur Arsen und Eisen vorhanden, so enthält die überstehende Flüssigkeit nach der Fällung nur Ammoniaksalze.

VI.

Der Arsenikkies von Sahla in Schweden.

Die Annahme Behncke's, dass dieses Mineral eine andere Zusammensetzung habe, worauf er durch das geringere spec. Gew. (5,82) desselben geführt wurde, hat Dr. J. Potyka einer experimentellen Prüfung unterworfen, da er in der Krystallform gar keinen Unterschied zwischen diesem und andern Arsenikkiesen finden konnte. (Pogg. Ann. CVII, 302.).

Die Versuche haben nachgewiesen, dass in der That die Zusammensetzung nicht abweichend ist, und dass das verschiedene spec. Gew. durch ein besonderes Verhalten des Minerals zu Wasser erklärbar ist. Wird nämlich der Arsenkies mit Wasser gekocht, so zersetzt sich derselbe theilweis, die überstehende Flüssigkeit ist trübe, enthält Schwefelsäure, Eisen und Arsenik, und das spec. Gew. des so behandelten Minerals schwankt zwischen 6,043 u. 5,819. Mit mehr Vorsicht behandelt und sogleich nach dem Auskochen unter vorher ausgekochtem Wasser bestimmt, zeigt sich das spec. Gew. nicht mehr schwankend, es ist für kleine Stücken = 6,095 bei 23°,8 C. und = 6,004 für Pulver bei 22°,4 C.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $FeS_2 + FeAs$.

		Berechnet.
S	19,13	19,63
Fe	34,78	34,36
As	43,26	
Sb	1,29	46,01
Bi	0,14	

Um die Einwirkung des Wassers auf den Arsenikkies genauer zu erforschen, wurde sehr fein präparirtes Mineral 12 Tage hindurch mit 1 Liter Wasser gekocht, alle 2 Tage das Wasser vom Bodensatz abgenommen, filtrirt und zuletzt der Rückstand ausgewaschen. Um aus ihm das Eisenoxyd auszuziehen, digerirte man ihn in schwacher Wärme mit sehr verdünnter Salzsäure und eben so den rothen Absatz in der Schaale. So erhielt man eine wässerige

und eine saure Lösung, die jede für sich analysirt wurden. Der Rückstand wurde wie früher das Mineral in Salzsäure und chlorsaurem Kali gelöst und seine Bestandtheile ermittelt (a). Eben so behandelte man einen andern Theil Arsenikkies 10 Tage lang in einem Kolben statt in einer Schaale (b).

Die Resultate waren

	Wässerige Lösung.		Saure Lösung.		Rückstand.	
	a.	b.	a.	b.	a.	b.
S	21,58	14,07	1,08	Spur	18,85	19,51
Fe	22,35	15,53	58,77	69,58	38,54	39,94
As	55,07	70,40	40,15	30,42	42,61	45,55

Während in beiden Proben die Analyse des Rückstands nahezu der Zusammensetzung des Minerals entspricht, ergiebt sich aus der Addition der Eisen- und Arsenmenge aus jeder der einander entsprechenden wässerigen und sauren Lösungen, dass diese ebenfalls nahezu in dem Verhältniss von 2 : 1 stehen, dass aber in beiden Versuchen ein namhafter Verlust an Schwefel statt gefunden, der nur beim Kochen eingetreten sein konnte.

Diess bestätigte ein neuer Versuch, in welchen das Kochen in einem mit Gasleitungsröhren versehenen Gefässe vorgenommen wurde, die unter einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mündeten. Bald schied sich Schwefelblei aus durch den entweichenden Schwefelwasserstoff.

Weitere Untersuchung lehrte aber auch, dass nicht blos kochendes Wasser, sondern selbst kaltes den Arsenkies, wenn auch langsam zersetze; denn nach einigen Tagen zeigte solches Wasser, in welches ein Beutel mit feingepulvertem Mineral eingehangen war, Reactionen auf Schwefelsäure, Eisen und Arsenik.

Bei dieser Oxydation durch Wasser geht das Arsen grösstentheils in arsenige Säure, das Eisen in Eisenoxydul über, doch entsteht auch ein wenig Arseniksäure.

Dieses Verhalten zeigen nicht blos der Arsenikkies von Sahla, sondern auch die von Riesenhain, Rothzechau, Altenberg in Schlesien, Hohenstein, Munzig und Morgenstern, die beiden letztern am schwächsten.

Aus diesem Verhalten mag sich das häufige Vorkom-

men der Arsensäure in Mineralquellen und die von Plattner und Götzschmann beobachtete Zersetzung des Gneusses auf einem Freiberger Gange erklären.

VII.

Ein neues niobhaltiges Mineral.

Das unter dem Namen Tyrit von Dahll und Forbes beschriebene Mineral (s. dies. Journ. LXVI, 446 und LXIX, 354) wurde trotz der abweichenden Zusammensetzung von Kenngott für identisch mit dem Fergusonit gehalten. Eine neuere Analyse des letztern von R. Weber lieferte:

Unterniobsäure	48,84
Zinnoxyd	0,35
Zirkonerde	6,93
Yttererde	38,61
Ceroxydul	3,05
Eisenoxyd	1,48
Uranoxyd	0,35
	99,61

Zur Feststellung der Identität oder Verschiedenheit hat nun Dr. Potyka (Pogg. Ann. CVII, 590) eine Analyse des Tyrits (von Dr. Krantz erhalten) angestellt, welche zu dem Ergebniss führte, dass dieses Mineral sowohl von dem Fergusonit als von dem, welches Forbes früher als Tyrit untersuchte, verschieden sei.

Das Mineral bestand aus kleinen unregelmässig begrenzten Stücken mit unebenem Bruch, schwarzer Farbe, in dünnen Splittern an den Kanten röthlichbraun durchscheinend, ohne Spaltbarkeit, röthlichbraunem Strich. Härte = der des Apatits. Eingewachsen in rothem Feldspath. Mit Borax klare Perle, heiss röthlichgelb, kalt gelblich. Mit Phosphorsalz klare Perle, heiss grünlichgelb, kalt grünlich. Keine Reaction auf Mangan und Fluor.

Spec. Gew. des groben Pulvers = 5,124 bei 16,6° C. Mit heissem Wasser übergossen entwickelten sich reich-

liche Luftblasen und beim Kochen zerplatzten die grössern Stücke.

In der Retorte erhitzt decrepitirt das Mineral stark und giebt ein milchiges Wasser von saurer Reaction und Schwefelwasserstoffgeruch; im Retortenhals sublimirt Schwefel.

Das geglühte Mineral ist bräunlichgelb und verliert im Platintiegl 3,71 p.C., während sein spec. Gew. auf 5,319 bei 18,2° C. steigt.

Die Analyse desselben geschah folgendermaassen:

Das geglühte und fein präparirte Mineral wurde mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, die rückständige Mineralsäure mittelst Soda und Schwefel von Zinnoxyd und Wolframsäure frei geschmolzen, nochmals mit zweifach-schwefelsaurem Kali behandelt und erwies sich vor dem Löthrohr als Unterniobsäure von 4,573 spec. Gew. bei 14,5° C. Zinnoxyd und Wolframsäure trennte man durch Glühen im Wasserstoff und nachheriges Behandeln mit verdünnter Salzsäure. — Die schwefelsaure Lösung wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt (Blei und Kupfer), das Filtrat mit chlorsaurem Kali und Salzsäure und hierauf mit kohlensaurem Baryt behandelt (Abscheidung von Eisen, Zirkon und Uran). In der Lösung dieser drei Oxyde in Salzsäure wurde nach Zusatz von Weinsäure das Eisen durch Schwefelammonium gefällt, im Filtrat nach Verbrennung der Weinsäure die in Salzsäure gelöste Zirkonerde durch kohlensaures Ammoniak. — Yttererde schied man vom Cer durch schwefelsaures Kali.

In einer besonderen Probe, die durch Schwefelsäure aufgeschlossen war, schied man die Metallsäuren und alle Basen bis auf die Magnesia und die Alkalien durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak, dampfte das Filtrat ein, glühte, löste in wenig Wasser, schlug die Magnesia durch neutrales kohlensaures Ammoniak nieder, wandelte im Filtrat durch Chlorbaryum die Sulfate in Chlormetalle um und bestimmte nach Entfernung des überschüssigen Barytsalzes mittelst kohlensauren Ammoniaks die Alkalien als Chlormetalle. Es fand sich nur Kali vor.

Das Resultat der Analyse ist für ungeglühtes Mineral:

Unterniobsäure	43,49
Zirkonerde	0,80
Wolframsäure	1,35
Zinnoxyd	0,09
Bleioxyd	0,41
Kupferoxyd	0,35
Yttererde	31,90
Ceroxydul	3,68
Eisenoxydul	1,12
Uranoxydul	4,12
Kalkerde	1,95
Magnesia	Spur
Kali	7,23
Wasser	3,71
	100,20

Der Sauerstoffgehalt der Säuren ($\ddot{\dot{N}}b, \ddot{\dot{Z}}r, \ddot{W}$ und $\ddot{S}n$) steht zu dem der Basen nebst dem des Wassers im Verhältniss von 9,09 : 9,48 = 1 : 1,04, woraus der Verf. die allgemeine Formel $\dot{R}_3\ddot{\dot{N}}b$ ableitet. Einen Namen wagt er nicht dem Mineral zu ertheilen, da noch nichts Genaues über Fundort und Krystallform ihm bekannt ist.

VIII.
Analyse von Mineralien.

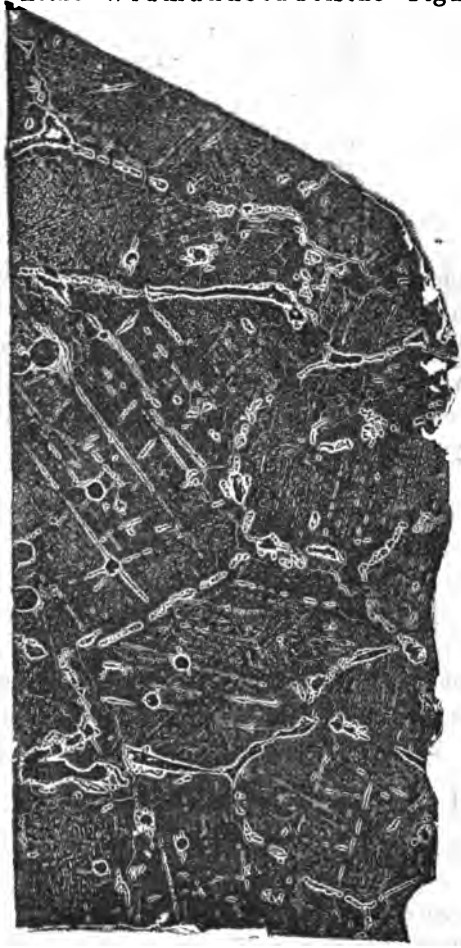
Nachstehende Mittheilungen entnehmen wir einem Aufsatz von Dr. Hugo Müller (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 236).

1) *Meteoreisen von Zacatecas in Mexico.*

Das Stück, welches der Verf. untersucht hat, stammt von Brix Wright, in dessen Hände es aus dem Besitz des frühern Bergwerksdirector Marchese Floresi d'Arcais gekommen war. Es frug sich, ob es identisch sei mit dem schon früher aus Zacatecas nach Europa gebrachten.

Das 20 Pfd. schwere Stück von unregelmässiger Gestalt war augenscheinlich von einer grössern Masse abgeschnitten. Es besass eines Theils noch die unregelmässigen Eindrücke der natürlichen äusseren Oberfläche und abgerundete Ecken. Das Eisen ist weich, zähe und auf

dem Bruch sehr blättrig. Polirt zeigt es unregelmässige und kreisrunde metallische dunkelbronzefarbige Flecke, angeätzt helle Linien, die sich in allen Richtungen schneiden, aber keine Widmannstädtische Figuren*). Es



*) Der vorstehende Abdruck giebt ein treues Bild der geätzten Oberfläche und ist von einer galvanoplastischen Copie, welche wir der gütigen Mittheilung des Verf. verdanken. Die geraden Linien geben die Anordnung der Theilchen des Schreibersit, während die runden und linsenförmig dunklen Flecke das bronzefarbene Schwefeleisen sind. D. Red.

löst sich leicht in verdünnter warmer Salzsäure bis auf einen kleinen Rückstand, der in Königswasser verschwindet. Es ist nicht passiv.

Die dunkeln bronzefarbigen Knoten verhalten sich durchaus wie Einfach-Schwefeleisen. Bei der Analyse wurde das entweichende HS in salpetersaurem Kupferoxyd aufgefangen. Die Trennung des Eisens geschah sowohl mittelst $\dot{B}a\ddot{C}$, als auch mittelst bernsteinsauren Ammoniaks; im letztern Falle veranlasste die Anwesenheit der Phosphorsäure beim Auswaschen die Lösung eines Theiles Eisenoxyd. Die Phosphorsäure wurde durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien geschieden, Kobalt von Nickel nach Liebig's Methode.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand bestand aus einem Gemenge von Schreibersit mit einer schwarzen flockigen Materie, welche letztere in concentrirter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung sich löst.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Gesammtzusammensetzung in 100 Th.

Fe	89,84	91,30	90,91
Ni	5,96	5,82	5,65
Co	0,62	0,41	0,42
P	—	0,25	0,23
S	0,13	—	0,07
$\ddot{S}i$	—	—	0,50
Cu		Spuren.	
Mg		Spuren.	
Unlösliches	3,08	2,19	2,72
	99,63	99,97	100,50

Zusammensetzung des Schreibersits.

Fe	75,02
Ni	14,52
P	10,23
	99,77

Aus der Analyse des glänzenden in verdünnter Salzsäure unlöslichen Rückstandes, den man gewöhnlich Schreibersit zu nennen pflegt, ergiebt sich, dass dieser charakteristische Gemengtheil der meisten Eisenmeteoriten verschiedene Zusammensetzung hat.

Der Wasserstoff, welcher sich bei Auflösen des Meteoriten in Salzsäure entwickelt, enthält keine Spur eines

Kohlenwasserstoffs oder Arsenwasserstoffs beigemengt. Auch fand sich weder Mangan noch Chrom unter den Bestandtheilen. Durch die Abwesenheit des letzteren Metalls und des Kohlenstoffs unterscheidet sich dieses Meteoreisen wesentlich von dem, welches Bergemann analysirt hat (s. dies. Journ. LXXI, 59) als ebenfalls von Zacatecas stammend.

2) *Eigenthümliche Pseudomorphose von Zinnober aus Pola de Lena, Asturien.*

In dem Kohle führenden Kalkstein Asturiens findet sich Zinnober in grossen Krystallen zugleich mit Realgar, den man leicht durch Salpetersäure entfernen kann. Die Krystalle des Zinnobers sind aber nicht die gewöhnlichen, sondern reine Tetraëder und finden sich theils vereinzelt, theils in Gruppen zusammen. Ihre Zusammensetzung stimmte genau mit der Formel HgS überein.

Dass diese abweichende Form nicht einen Dimorphismus beweist, sondern nur Pseudomorphie, lehrte sowohl die gar nicht mit der äussern Form übereinstimmende Spaltbarkeit, als auch die nähere Betrachtung eines sehr grossen Krystalls, der, an einer Ecke unvollständig, hier die Zusammenhäufung der kleinen Zinnoberkrystalle in einer grossen tetraëdrischen Oeffnung deutlich erblicken liess.

Ob die ursprüngliche Substanz, an deren Stelle Zinnober getreten, Fahlerz oder Kupferkies war, liess sich nicht entscheiden, da die Krystalle entweder nicht genug spiegelten, um am Reflexionsgoniometer, oder nicht eben genug waren, um mit dem Anlegegoniometer gemessen zu werden.

Das Realgar, in welchem die Krystalle sassen, hatte ebenfalls die von der Rechnung verlangte Zusammensetzung AsS_2.

3) *Libethenit von Congo, Afrika.*

Etwas landeinwärts von Loanda unweit Congo ist eine äusserst reiche Kupfermine, die hauptsächlich Malachit liefert. Unter grossen dichten gebänderten Stücken davon

fand der Verf. solche von zelliger Structur und dunkelolivengrüner Farbe, besetzt mit ebenso gefärbten rhombischen Krystallen. Diese wiesen sich als Libethenit aus, denn sie bestanden in 100 Th. aus:

			Berechnet nach $\dot{Cu}_4\ddot{P}+\dot{H}$.
$\dot{Cu}$	67,21	66,76	66,29
$\ddot{P}$	28,76	29,02	30,05
$\dot{H}$	4,04	4,22 (aus dem Verlust)	3,75

Arseniksäure war nicht aufzufinden, ebensowenig andere Bestandtheile.

4) *Columbit von Evigtok, Grönland.*

Dieser Columbit, den T. W. Taylor in den Kryolithlagern vorfand (s. dies. Journ. LXIX, 316) ist die schönste krystallisirte Varietät jenes Minerals. Die gewissen Arten Zinnsteins gleichenden Krystalle sitzen auf zersetztem Feldspath oder Kryolith. Ihre Farbe ist bräunlich schwarz und irisirt nicht wie der amerikanische Columbit, dünne Splitter lassen dunkelrothbraunes Licht durch.

Trotz dessen ist es schwer, reine Stücke zur Analyse zu wählen, denn die Krystalle sind in der Regel mit Feldspath, Bleiglanz und Molybdänglanz verwachsen und zeigen zerbrochen concentrische Ringe eines zwischengelagerten Kieselfossiles. Inzwischen kann durch Behandlung mit kalter Flusssäure und nachher mit kochender Salpetersäure alles Fremdartige entfernt werden. Warme Flusssäure löst den Columbit vollständig auf.

Das spec. Gew. des gereinigten Minerals war = 5,40—5,42. Die Analyse geschah durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali, Behandeln mit Schwefelammon (Abscheidung des Zinns), Glühen der Niobsäure mit kohlensaurem Ammoniak.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Niobsäure	78,74	78,56	79,0
Eisenoxydul	16,40		
Manganoxydul	5,12		
Zinnoxyd und Wolframsäure	0,16		
	100,42		

Auch dem Verf. ist es eben so wenig wie Oesten (s. dies. Journ. LXX, 120) gelungen, weder in diesem Columbit noch in jenem von Bodenmais, Tantalsäure nach dem von Hermann vorgeschlagenen Verfahren (s. dies. Journ. LXVIII, 65) abzuscheiden.

Bei dieser Gelegenheit macht der Verf. auf Druckfehler aufmerksam, welche sich in die Zahlen seiner Analyse des Columbits von Tirschenreuth eingeschlichen haben (s. dies. Journ. LVIII, 183). Die verbesserte Lesart muss lauten:

Niobsäure	78,6		73,6
Eisenoxydul	15,1	statt	25,1
Manganoxydul	5,2		5,2
Zinnoxyd	0,17		0,7

IX.

Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle.

Von

Dr. C. Claus.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Ueber das Ruthenium verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium.

In meinen Beiträgen zur Chemie der Platinmetalle, Dorpat 1854, habe ich eine Zusammenstellung des Iridiums mit dem Rhodium in Beziehung ihrer Verbindungsverhältnisse versucht, und daraus, besonders aber aus der gleichen Zusammensetzung und dem gleichen Verhalten der Doppelsalze ihrer Cyanverbindungen den Schluss gezogen, dass einerseits das Iridium und Rhodium, andererseits das Osmium und Ruthenium, so wie Platin und Palladium in einem engeren Aehnlichkeitsverhältnisse zu einander stehen, wenn gleich ein allgemeines Band der Isomorphie

alle einzelnen Glieder dieser Metallgruppe zu einem Ganzen vereinigt. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich nun meine Untersuchungen weiter ausgedehnt, und bin dabei zu Resultaten gelangt, welche dieses Aehnlichkeitsverhältnis der einzelnen Paare noch augenfälliger machen. Freilich schreitet die Arbeit nur langsam vorwärts, weil derartige Untersuchungen schwierig*), zeitraubend, höchst langweilig und nicht ohne Gefahr für die Gesundheit sind**), so dass man nothgedrungen sie nicht selten auf

---

*) Diese Schwierigkeit liegt einestheils in der sehr mühevollen Darstellung der reinen Metalle und ihrer Trennung aus dem aufgeschlossenen Osmium-Iridium, denn diese Trennung wird dadurch erschwert, dass sie chemisch sich so ausserordentlich ähnlich verhalten; anderntheils in der Analyse der dargestellten Verbindungen. Diese muss, nachdem man sich nach den Haupteigenschaften eine Analysirmethode vorgezeichnet hat, erst auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden, und bei dieser Prüfung, welche nicht selten ein ungünstiges Resultat giebt, wird die mit Mühe dargestellte Verbindung zerstört und muss von neuem wieder dargestellt werden. Die Hauptverzögerung der Arbeit aber wird dadurch hervorgerufen, dass man bei der Trennung der einzelnen Metalle aus der Lösung des Osmium-Iridiums immer wieder auf neue Reactionen und Erscheinungen stösst, deren weitere Untersuchung (ob sie etwa von der Gegenwart noch unentdeckter, neuer Metalle herrühren mögen) viel Zeit und Geduld in Anspruch nimmt. Wenn man nämlich zur Trennung der Metalle einen einmal gewählten Weg unverändert einschlägt, so zeigen sich dabei die gewöhnlichen Erscheinungen, welche man, durch längere Erfahrung belehrt, zu deuten versteht; wenn man aber, wie ich es gethan habe, die Methode ändert, so treten neue Erscheinungen ein, welche ein längeres Studium erfordern, um über sie ins Klare zu kommen. Oft habe ich geglaubt einen neuen Körper unter Händen zu haben, aber nach Monate langen vergeblichen Mühen endlich erkannt, dass er nichts anderes als ein schwer zu entwirrendes Gemenge schon bekannter Metalle war.

**) Die Arbeiten mit Osmium-Iridium, wenn sie oft wiederholt werden, bringen eine grössere Empfindlichkeit gegen die Osmiumsäure hervor, ferner wirkt eine flüchtige Ruthenverbindung ebenfalls irritirend auf die Athmungsorgane ein. Obgleich die Wirkung sehr heftig und manchmal nachhaltig ist, so scheint sie doch keineswegs lebensgefährlich zu sein. Das beste Gegenmittel ist Schwefelhydrogen. Nur einmal hat ein Assistent von mir eine gefährliche Lungenentzündung davongetragen. Ein sehr merkwürdiges Beispiel einer unerklärlichen, gesteigerten Empfindlichkeit, nicht allein gegen Os-

längere Zeit einstellen muss. Daher gebe ich hier zuvörderst nur das über das Ruthenium, was ich in neuester Zeit darüber in Erfahrung gebracht habe, jedoch im Hinblicke auf das ihm ähnliche Osmium, dessen genauere Bearbeitung in einem späteren Aufsatze mitgetheilt werden soll.

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchung lässt sich in folgenden Satz zusammenfassen: Ruthenium geht mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden dieselben Verbindungen ein, welche von dem Osmium bisher bekannt sind. Diese Verbindungen sind stets gleich zusammengesetzt und haben in einzelnen Fällen gleiche, in mehreren ähnliche, in den meisten verschiedene Eigenschaften, welche sich aber vorzugsweise auf Farbe und Geschmack beziehen, während die Form stets eine gleiche bleibt, wenn die Verbindungen krystallinisch sind: eine Uebereinstimmung, welche sich besonders in den Doppelsalzen ausspricht Die Hauptverschiedenheit beider Metalle liegt in der Fähigkeit des einen, vorzugsweise gewisse Oxydations- und Chlorstufen bilden zu können, welche bei dem anderen nur schwierig herzustellen sind. So bildet das Ruthenium ungemein leicht das Sesquichlorür, das Sesquioxydul und die Ruthensäure (RuO_3), während das Osmium gewöhnlich das Chlorid, das Oxyd und die Osmiumsäure zu bilden pflegt, — Verbindungen, welche für das Ruthe-

---

miumsäure, sondern auch gegen andere Präparate der Platinmetalle, namentlich gegen Platinsalmiak, liefert ein Freund von mir, Apotheker Luhde hierselbst, welcher vor längerer Zeit Herrn Osann bei seinen Arbeiten mit Platinrückständen als Assistent behülflich war. Diese Empfindlichkeit ist so gross, dass er noch jetzt nach Verlauf von 31 Jahren nicht wagt in ein Laboratorium hineinzutreten, in welchem mit Platinpräparaten gearbeitet wird, aus Furcht, Benommenheit des Kopfes und Augenentzündung davonzutragen. Für ihn hat Platinsalmiak einen Geruch, dessen Nähe er sorgsam vermeidet. Ja er versichert mir, meinem Anzuge es anriechen zu können, wenn ich mich mit Platinpräparaten beschäftigt habe. Dass das keine Hirngespinnste sind, habe ich mehrere Male zu beobachten Gelegenheit gehabt, denn meine Gegenwart allein war oftmals die Veranlassung zu seinem Unwohlsein, das sich durch Kopfweh und sichtbare Augenentzündung kund that.

nium nicht leicht und nur auf Umwegen hervorgebracht werden können. Ein ähnliches Verhältniss stellt sich aber auch bei den übrigen Paaren der Platinmetalle heraus, denn das Rhodium bildet Sesquichlorür und Sesquioxydul, während Iridium leicht Verbindungen als Chlorid und Oxyd eingeht; auch das Palladium geht leicht in Oxydul und Chlorür, nicht aber so leicht als Platin in Chlorid und Oxyd über, während dieses nur auf Umwegen zu Oxydul und Chlorür gebracht werden kann.

Von dem Ruthenium kennen wir bereits vier Oxydationsstufen, nämlich RuO, Ru_2O_3, RuO_2 und RuO_3, welche denen des Osmiums parallel laufen. Zur Herstellung der vollkommensten Aehnlichkeit beider Metalle aber mangelte bisher die Verbindung RuO_4, welche der Osmiumsäure adäquat zusammengesetzt sein müsste. Die Verbindung ist mir nach langen vergeblichen Mühen endlich darzustellen gelungen. Bevor ich aber zur Besprechung über diesen interessanten Körper übergehe, will ich zur näheren Erläuterung des schon Bekannten über das Ruthenium noch Folgendes hinzufügen:

1) Reines Ruthenium lässt sich leicht aufschliessen und in Lösung bringen, wenn man es mit Aetzkali zusammenschmilzt. Die Hitze braucht nicht sehr gross zu sein und eine Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge reicht vollkommen dazu aus. Es oxydirt sich nämlich das Metall sehr leicht auf Kosten des Sauerstoffs im Hydratwasser des Kalis. Ein geringer Zusatz von Salpeter oder chlorsaurem Kali erleichtert jedoch die Oxydation. Aus der Lösung der Schmelze kann das Ruthen nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Alkohol als Sesquioxydul gefällt werden. Diese Fällung mit Alkohol ist der mit Säuren vorzuziehen, im Fall man aus dem Osmium-Iridium das Ruthen ausgezogen hat, weil hier weniger Osmium als bei Anwendung von Säuren zugleich herausgefällt und die Trennung des Ruthens vom Osmium minder schwierig wird. Man kann auch die Lösung der Schmelze mit Schwefelhydrogen behandeln und darauf mit Säuren das Ruthen als Schwefelruthen fällen, wobei jedoch auch viel Osmium niederfällt. Die Schmelze des reinen Ruthens hat

heiss eine schwarzgrüne Farbe, beim Erkalten aber, wobei sie Wasser anzieht, wird sie tief orangefarben. Die Schmelze des Osmium-Iridiums nimmt unter ähnlichen Bedingungen eine schmutzig gelbgrüne Farbe an. Osmium-Iridium wird zwar von Kali allein beim Schmelzen auch stark angegriffen, aber nicht so stark, dass das Mineral völlig aufgeschlossen werden könnte. Reines Osmium hingegen verhält sich gegen Kali wie Ruthenium.

2) *Rutheniumoxydhydrat*, RuO_2,5HO, identisch mit dem *Iridiumsesquioxydhydrat* von Berzelius IrO_3,xHO. Dieser Körper ist sowohl von Berzelius*) als auch von mir beschrieben, jedoch noch nicht analysirt worden. Im frisch gefällten Zustande stellt er ein schleimiges, dunkelocherfarbenes Präcipitat dar, das beim Trocknen stark schwindet und rostfarbene Stücke bildet, welche grosse Aehnlichkeit mit unreinem Rhodiumsesquioxydulhydrat und Eisenoxydhydrat haben. Es löst sich leicht mit hellgelber Farbe in Säuren und diese Lösungen haben einen herbbitteren Geschmack. Die salzsaure Lösung wird beim Concentriren schön roth und hinterlässt ein braunrothes hygroskopisches Salz, welches das Chlorid des Ruthens = $RuCl_2$ ist, dem etwas Chlorkalium anhängt, weil das Oxyd nicht frei von Kali oder Natron dargestellt werden kann. Dieses Chlorid löst sich sowohl in Wasser als auch in Alkohol mit tief himbeerrother Farbe, so dass diese Lösung von einer Rhodiumlösung nicht unterschieden werden kann. Das Ruthenoxydhydrat, besonders das frisch gefällte, löst sich noch leichter in Alkalien als das Rhodiumsesquioxydulhydrat, und zwar wie dieses mit hellgelber Farbe. Erhitzt man das Oxyd bis nahe an 300° C., so verliert es ohne Farbenveränderung einen Antheil seines Hydratwassers, wahrscheinlich 3 Aequivalente, stärker erhitzt verpufft es plötzlich ohne Feuererscheinung zu einem schwarzen Rauche. Diese Verpuffung hat ihren Grund in der momentanen Abtrennung des noch übrigen gebundenen Wassers. Vergleicht man dieses Verhalten mit dem,

*) Pogg. Ann. XIII, 480. 1826. Wöhler und Liebig's Ann. LIX, 237.

was Berzelius über sein Iridiumoxydhydrat gesagt hat, berücksichtigt man ferner das Material, aus welchem er es darstellte, so bleibt wohl kein Zweifel darüber, dass sein Oxyd mit dem meinigen identisch ist.

Ich stellte mir das Oxyd aus der Lösung des Kalium-Rutheniumchlorides = KCl, $RuCl_2$, das Berzelius für ein Sesquichlorid-Doppelsalz des Iridiums, $3KCl, IrCl_3$ angesehen hat, durch Fällen mit kohlensaurem Kali und Concentriren der Lösung dar, denn anfangs wird durch das Alkali nichts gefällt. Das Oxyd muss sehr sorgfältig und nachhaltig mit siedendem Wasser ausgesüsst werden, weil es sehr hartnäckig viel Kali zurückhält und dann, wie es Berzelius erging, beim Auflösen in Salzsäure wieder in das obige Doppelsalz übergeht. Da aber die Gewinnung dieses Salzes eine sehr mühevolle, langweilige Operation ist, so habe ich einen anderen, minder weitläufigen Weg zur Darstellung des Oxydes eingeschlagen und das Doppelsalz aus diesem Oxyde dargestellt. Hat man nämlich Ruthen in Lösung, gleichviel ob als Sesquichlorür oder als ruthensaures Kali, so fällt man es als Sulphuret mit HS, im letzteren Falle unter Concurrenz von Säuren. Das Sulphuret wird nun durch NO_5 oxydirt, wobei es, möge es eine höhere oder niedere Schwefelungsstufe sein, stets in schwefelsaures Rutheniumoxyd übergeführt wird. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man nun das Oxyd entweder durch Kali oder Natron. Die Fällung erfolgt aber, wie gesagt, erst später beim Abdampfen. Die Ausbeute ist nicht sehr gross, weil ein bedeutender Antheil des Oxydes in der Lösung bleibt.

Die Analyse dieses Oxydes erfordert seiner explosiven Eigenschaft wegen ein besonderes Verfahren. Das Oxyd wurde in einem langen Platinschiffchen, das mit einer Platinplatte bedeckt war, abgewogen und in die Mitte einer langen Glasröhre hineingebracht, deren eines Ende mit einem Apparate verbunden wurde, welcher getrocknete Kohlensäure lieferte, das andere Ende aber in Verbindung mit einem Chlorcalciumrecipienten stand. Damit aber während der Verpuffung das Hinüberschleudern von Antheilen des Oxydes in die Verbindungsröhren des Appara-

tes und des Recipienten möglichst verhindert würde, wurden in diese Röhren andere dünnere und kürzere, welche genau hineinpassten, hineingeschoben. Die Enden dieser Röhren waren in enge Spitze ausgezogen, und die Spitzen derselben, welche gegen das Platinschiffchen vergirten, bügelförmig umgebogen, so dass die engen Oeffnungen derselben den Korken der Verbindungsröhren zugekehrt waren. Bei einem mässigen Strome von Kohlensäuregas wurde mit der einfachen Weingeistlampe vorsichtig in der Nähe des Schiffchens so lange erhitzt, bis kein Wasserdampf mehr sich in der Röhre condensirte und dieser vollständig in den Recipienten hinüber getrieben worden war. Dann wurde stärker, aber auf die Weise erhitzt, dass die Flamme der Lampe von dem hinteren Ende des Schiffchens nach und nach bis zum vorderen, dem Chlorcalciumrecipienten zugewendeten Ende vorgerückt wurde. Auf diese Weise erfolgte die Verpuffung nicht plötzlich in der ganzen Masse des zu analysirenden Oxydes, sondern die Explosionen erfolgten intervallweise. Nachdem die Zersetzung beendigt war, wurde das abermals ausgeschiedene Wasser bei einem etwas rascheren Gasstrome in den Recipienten hinüber getrieben. Die Verpuffung war so günstig erfolgt, dass selbst den Korken der Verbindungsröhren kein Stäubchen des Oxydes anhaftete, nur der mittlere Theil der Röhre war mit einem schwarzen Anfluge des entwässerten Oxydes überdeckt. Dieser konnte ohne Verlust in ein Becherglas gespült, auf einem Filter gesammelt, reducirt, mit Wasser von Kali befreit, abermals reducirt und endlich gewogen werden. Auf diese Weise konnte die Menge des Wassers und des Metalles, welche das Oxyd enthielt, ermittelt und der Sauerstoff aus dem Verluste berechnet werden.

Die Berechnung ist nach Abzug von 4,5 p.C. Kali, welche das Oxyd enthält, gemacht worden.

I. 0,611 Grm. Oxyd gaben 0,269 Ru, 0,028 KO und 0,231 Wasser.

II. 0,619 Grm. Oxyd gaben 0,273 Ru, 0,029 KO und 0,235 Wasser.

$RuO_2, 5HO$ erfordert in 100 Theilen:

		Berechnet.		Gefunden.	
				I.	II.
Ru	52	46,02	Ru	46,17	46,27
O_2	16	14,16	O		
5HO	45	39,82	HO	39,62	39,83
	113	100			

3) Das *Kaliumrutheniumchlorid* = $KCl, RuCl_2$, identisch mit dem Kaliumiridiumsesquichlorid von Berzelius = $3KCl, IrCl_3$. Dieses Salz habe ich schon früher beschrieben, aber nur unvollständig, da mir eine nur geringe Menge desselben damals zu Gebote stand, welche ich grösstentheils zur Analyse verwendete; zudem war mir zu jener Zeit noch kein sicherer Weg zur Darstellung desselben bekannt, weil ich es als Nebenproduct erhalten hatte. Die leichteste Darstellung desselben besteht darin, dass man das aus Schwefelruthen gewonnene Oxydhydrat in Salzsäure löst und mit einem Zusatze von Chlorkalium zur Krystallisation eindampft. Auf diese Weise kann man auch andere Doppelsalze des Chlorides gewinnen, aber aus Mangel an Material habe ich nur noch das Ammoniumdoppelsalz darstellen können.

Noch ein anderer Weg eignet sich zur Darstellung desselben; dieser ist ein ähnlicher wie der, den Berzelius eingeschlagen hat. Ein Theil Ruthenium wird mit vier Theilen Salpeter und einem Theil Aetzkali in einem Silbertiegel bis zum Glühen geschmolzen, die Schmelze ausgegossen, in Wasser gelöst und hierauf zum Klären hingestellt. Man übersättigt nun die klar abgegossene Lauge mit Salzsäure, bis sich das anfangs ausgeschiedene schwarze Sesquioxydul vollkommen gelöst hat. Die grünlich gelbe Lösung wird hierauf etwas eingedampft und später abgekühlt der Ruhe überlassen, wobei Salpeter und Chlorkalium herauskrystallisiren. Die Mutterlauge wird abermals abgedampft und zum Krystallisiren hingestellt um noch mehr von jenen Salzen zu entfernen. Wenn die Lauge röthlich zu werden beginnt, dampft man sie rasch ein und erhält dann das Salz als einen krystallinischen Niederschlag, während Salpeter und Chlorkalium in der heissen Flüssigkeit gelöst bleiben. Man filtrirt heiss so

rasch als möglich, wäscht nach dem Erkalten mit concentrirter Salmiaklösung und zuletzt mit Weingeist aus und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. Sollte das Salz noch Antheile von Sesquichlorürsalz enthalten, was man daran erkennt, dass es beim Lösen in wenigem Wasser einen schwarzbraunen, schwerlöslichen Rest zurück lässt, so reinigt man es durch Lösen in wenigem Wasser, Filtriren und Umkrystallisiren.

Berzelius behandelte seine aus ruthenhaltigem Osmium-Iridium erhaltene Schmelze mit Salzsäure, dampfte das Ganze bis zur Trockene ein und zog das trockene Salz fractionsweise mit kleinen Antheilen kalten Wassers aus. Anfangs lösten sich Salpeter und Chlorkalium; später erhielt er eine schön rosenrothe Lösung, aus der er sein Salz darstellte. Es versteht sich von selbst, dass das ruthenhaltige Osmium-Iridium auf diese Weise das rothe Ruthensalz geben musste, das, da es das löslichste aller ähnlich zusammengesetzten Doppelsalze der Platinmetalle ist, sich also zuerst lösen musste. Wenn aber die Ergebnisse der Analyse von Berzelius von denen meines Salzes merklich abweichen, so konnte es nicht anders sein, da er das seine aus einem Materiale darstellte, welches noch andere Metalle dieser Gruppe enthielt, während das meine aus reinem Ruthenium dargestellt wurde. Da Kaliumiridiumchlorid mit dem rothen Ruthensalze isomorph ist, so konnte sein Salz bedeutende Antheile von Iridium enthalten. Aus Iridium allein konnte er dieses Salz nicht darstellen, auch nicht durch höhere Chlorisirung des Chloriddoppelsalzes. Auch mir ist es bei meinen vielen Arbeiten mit dem Iridium nicht gelungen, je ein rothes Iridiumsalz auf diese oder irgend eine analoge Weise aus reinem Iridium darzustellen. Wenn ein solches Salz wirklich existiren sollte, so hätte es mir nicht entgehen können, da mir bisher alle wirklich existirenden Verbindungen der Platinmetalle darzustellen stets gelungen ist. Dass daher sein Salz, abgesehen von den Beimengungen, mit dem meinigen identisch gewesen sein muss, geht aus dem Verhalten des meinigen hervor, das ich nicht besser zu bezeichnen vermag, als wenn ich die Beschreibung von

Berzelius über sein Salz hier wörtlich wiedergebe*): „Dieses Salz gleicht dem Rhodiumsalze so sehr, dass es verzeihlich wäre, es für ein solches zu halten, aber es hat eine ganz andere Zusammensetzung und enthält auch kein Rhodium. Dieses Salz wird aus seiner Lösung in Wasser durch Alkohol mit blassrother Farbe gefällt, aber es bleibt noch viel in der weingeistigen Lösung; den Weingeist kann man abdestilliren, ohne dass das Salz auf eine niedere Chlorstufe gebracht wird. Man kann mit Schwefelwasserstoff die übrigen Chlorstufen des Iridiums niederschlagen**), während dieses gelöst bleibt. Aus diesem Grunde geht auch eine mit Schwefelwasserstoff gefällte Iridiumlösung rosenroth durchs Filtrum***). Wenn hingegen die Flüssigkeit mit Schwefelhydrogen vollkommen gesättigt ist, und in einer zugepfropften Flasche bei 60° C. in Digestion gestellt wird, so zersetzt sich allmählich auch dieses Salz zum grössten Theile, obgleich immer ein Theil übrig bleibt, der auf diese Weise sich nicht ausfällen lässt."

Hierzu noch Folgendes: Das Salz scheint dimorph zu sein, denn als ich es das erste Mal aus einer an anderen Salzen sehr reichen Lauge erhielt, erschienen die sehr kleinen Krystalle unter dem Mikroskope als 6seitige Säulen mit zugespitzten Enden; später erhielt ich grössere

---

*) Poggendorff's Annalen Bd. XIII: 1828. p. 477.

**) Ist irrthümlich, denn Iridiumlösungen werden bei gewöhnlicher Temperatur von HS gar nicht gefällt, sondern zu Sesquichlorür reducirt. Fand aber eine Fällung statt, so konnte sie nur von Ruthensesquichlorür herrühren.

***) Ist ebenfalls irrthümlich, denn eine reine Iridiumlösung läuft dabei mit olivengrüner Farbe durch; nur bei Gegenwart von Ruthensesquichlorür konnte eine Fällung entstehen, und war zugleich Ruthenchlorür vorhanden, nur dann konnte die durchlaufende Flüssigkeit roth erscheinen. Man sieht ganz deutlich, dass Berzelius oft Ruthenverbindungen unter Händen gehabt, sie aber stets für die des Iridiums gehalten hat. Daher legt er auch dem Iridium eine Eigenschaft bei, welche es gar nicht besitzt, nämlich die mit Salpeter und Kali geglüht, eine orangenfarbene Lösung zu geben, eine der ausgezeichnetsten Eigenschaften des Rutheniums, während reines Iridium dabei eine indigoblaue Lösung giebt.

Krystalle, welche stets regelmässige Octaëder, also isomorph mit den gleich zusammengesetzten Doppelsalzen des Platins, Palladiums, Iridiums und Osmiums waren. Es ist wasserleer, löst sich ungemein leicht, am leichtesten von allen ähnlich zusammengesetzten Doppelsalzen der Platinmetalle in Wasser auf, ist unlöslich in Alkohol und gehört zu den beständigsten Verbindungen des Ruthens, welche von den Reductionsmitteln schwer afficirt wird. Es hat einen bitteren, dem Iridiumchloride ähnlichen Geschmack, während das Sesquichlorür rein zusammenziehend, wie Gerbsäure schmeckt.

Die Reactionen dieses Doppelsalzes in wässriger Lösung sind folgende:

1) *Aetzkali* bringt keine Veränderung hervor, auch nach längerem Verweilen bleibt die Flüssigkeit roth (Unterschied von Rhodiumlösung). Erst beim Erhitzen geht diese Farbe in eine hellgelbe über und gleicht dann einer mit Kali behandelten Rhodiumlösung, aber es scheidet sich dabei nicht wie beim Rhodium gelbes Oxyd aus, sondern die Flüssigkeit bleibt ungetrübt; erst beim stärkeren Concentriren fängt sich das Oxyd niederzuschlagen an, aber stets bleibt ein ansehnlicher Theil in Lösung. Ganz so beschreibt Berzelius das Verhalten seines Salzes gegen kohlensaures Natron. Hat man zu viel Alkali angewendet, so scheidet sich auch beim Concentriren nichts aus, aber ein geringer Zusatz von Säure macht das gelöste Oxyd herausfallen, eine geringe Zugabe von Alkali macht den Niederschlag wieder verschwinden.

2) Kohlensaures Kali und Natron wirken ganz so wie Kali.

3) *Ammoniak* wirkt anfangs wie Kali, beim Concentriren scheidet sich ein isabellenfarbener Niederschlag ab, welcher die Chlorverbindung einer ammoniakhaltigen Ruthenbase ist, deren vorläufige Erörterung später folgen wird (verhält sich in dieser Beziehung wie Rhodium).

4) *Salpetersaures Silberoxyd* giebt einen rosenrothen Niederschlag (wie Rhodium).

5) *Salpetersaures Quecksilberoxyd* einen hellgelben Niederschlag.

6) *Essigsaures Bleioxyd* giebt keine Reaction (wie Osmium).

7) *Jodkalium* färbt die Lösung nach einiger Zeit braun.

8) *Ferrocyankalium* verändert die Lösung anfangs nicht, beim Erhitzen wird sie dunkelbraun und undurchsichtig.

9) *Rhodankalium*, anfangs wie Ferrocyankalium wirkend; später beim Erhitzen wird die Lösung dunkelblau: also Reduction bis zum blauen Chlorür.

10) *Zinnchlorür* giebt einen hellgelben, dem Platinsalmiak an Farbe ähnlichen Niederschlag, welcher später dunkler wird.

11) *Gerbsäure* färbt die Flüssigkeit braun, beim Erhitzen schwarzbraun, wahrscheinlich Reduction zu Sesquichlorür.

12) *Schwefelhydrogen* wirkt anfangs nicht darauf ein, nach längerer Zeit oder beim Erhitzen fällt braunes Sulphuret (RuS_2) heraus, aber es bleibt ein ansehnlicher Theil mit rother Farbe gelöst; dieser kann indessen vollständig gefällt werden, wenn man erst Schwefelammonium, dann Säure hinzufügt.

13) *Schwefelammonium* (gelbgewordenes) fällt sogleich einen Antheil Ruthen als gelbbraunes Sulphuret, ein anderer Theil bleibt aber gelöst, dieser lässt sich durch eine Säure vollständig herausfällen.

14) Erhitzt man das Salz bis zum anfangenden Glühen, so geht es unter Verlust von Chlor und Abscheidung von etwas Metall in Sesquichlorürsalz über.

Obgleich ich schon früher das Salz analysirt und die Resultate dieser Analyse veröffentlicht habe, so hielt ich es nicht für überflüssig, die Analyse zu wiederholen, da mir damals eine nur geringe Menge des Salzes zu Gebote stand.

I. 1,048 des Salzes gaben 0,272 Ruthen, 0,366 Chlor und 0,410 KaCl.

II. 1,002 des Salzes gaben 0,266 Ruthen 0,352 Chlor und 0,384 KaCl.

Berzelius hatte in 100 Theilen erhalten 23,92 Ruthen, 24,17 Chlor und 51,91. KaCl.

Man sieht also, dass sein Salz noch viel freies Chlorkalium, und zu dem noch Iridium enthalten haben musste, da der Chlorgehalt gegen das Metall zu gering ausgefallen ist. Berzelius selbst giebt an, dass sein rothes Salz Iridiumchlorid ($IrCl_2$) enthalten habe.

Die Formel KaCl, $RuCl_2$ verlangt in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
52	Ru	26,3	25,95	26,54
71	Cl_2	35,9	34,92	35,12
74,7	KaCl	37,8	39,12	38,32
197,7		100		

4) *Doppelsalz aus Chlorammonium und Ruthenchlorid.* H_4NCl, $RuCl_2$ ist aus dem Oxyde leicht darzustellen, wenn man es in Salzsäure löst und mit einem Zusatze von Chlorammonium eindampft. Es gleicht dem Kaliumsalze in jeder Beziehung, mit Ausnahme des Verhaltens, das vom Chlorammonium abhängig ist. Es enthält geringe Antheile von Chlorkalium, was jedoch vermieden werden kann, wenn man das Oxyd nicht mittelst Kali, sondern Natron darstellt. Bei der Analyse wurde nur das Metall und das Chlor quantitativ bestimmt.

I. 0,463 Grm. Salz gaben: 0,137 Ru und 0,277 Cl.

II. 0,505 Grm. Salz gaben: 0,148 Ru und 0,303 Cl.

Die Formel $H_4NCl, RuCl_2$ erfordert in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden. I.	II.
52	Ru	29,46	29,59	29,30
106,5	Cl_3	60,34	59,83	60,00
18	H_4N	10,20		
176,5		100		

Ich habe absichtlich diesen Gegenstand, welcher von mir schon früher in allgemeinen Zügen behandelt worden, nochmals zur Sprache gebracht, nicht nur um ihn mehr zu vervollständigen, sondern auch die Zweifel, welche mehrere Chemiker über meine früheren Angaben hegen möchten, zu beseitigen; denn nur wenn über die Richtigkeit meiner früheren Arbeit Zweifel vorlagen, konnte es geschehen, dass die Herren Bearbeiter der Artikel über die Platinmetalle in dem classischen Handwörterbuche der Chemie von Liebig und Poggendorff die älteren Arbeiten von Berzelius und auch die meinigen aufgenom-

men haben, ohne jedoch auf die Beziehungen, in welchen beide Arbeiten zu einander stehen, kritisch einzugehen. Daher sind in jenem Werke Verbindungen aufgenommen worden, deren Nichtexistenz von mir schon damals nachgewiesen war, als jene Artikel gedruckt wurden. Wenn gleich die grosse Autorität des grossen Chemikers aus Pietätsrücksichten ein solches Verfahren rechtfertigen mag, so ist es doch aus Rücksichten für die Wissenschaft nicht zu billigen. Ein Oxyd aus einem Atom (nicht Aequivalent) Metall und drei Atomen Sauerstoff als basisches Oxyd anzusehen, konnte zur Zeit, als Berzelius seine Abhandlung schrieb, allenfalls noch Geltung haben, gegenwärtig ist es wohl nicht mehr thunlich, und doch ist das Iridiumsesquioxyd als solches im Wörterbuche aufgenommen worden, während ich nachgewiesen hatte, dass eine Verbindung IrO_3 wirklich existirt, welche eine Säure ist und ganz andere Eigenschaften besitzt als dieses muthmaassliche Sesquioxyd. Von welcher Seite her das Rechte getroffen ist, wird nicht schwer zu entscheiden sein, denn dem Sesquioxyd ermangelt jede Analogie, während Iridiumsäure sehr gut sich den analogen Säuren des Eisens, Mangans, Ruthens und des Osmiums anschliesst.

Ich gehe jetzt zu dem Hauptgegenstande dieses Aufsatzes, zu der Oxydationsstufe des Ruthens mit 4 Aequiv. Sauerstoff über. Das analoge Verhalten des Ruthens dem Osmium gegenüber liess mich schon früher vermuthen, dass ein flüchtiges Oxyd desselben existiren müsse, welches eine gleiche Zusammensetzung mit der sogenannten Osmiumsäure haben könne. Diese Vermuthung fand ihren Anhalt darin, dass mir das Material an Ruthenium beim Ueberführen aus einer Verbindung in die andere, ungeachtet aller Vorsicht und Sparsamkeit, gleichsam unter den Händen verschwand, daher ich denn gezwungen war die widerwärtige Arbeit, dieses Material mir aus dem Osmium-Iridium darzustellen, sehr oft zu wiederholen; ferner hatte ich bemerkt, dass wenn eine Lösung des Ruthensesquichlorürs mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt wird, diese anfangs in das rothe Chlorid übergeführt, dann farblos wird und nun kein Ruthen mehr in der Flüs-

sigkeit nachzuweisen war*). Ich hatte damals leider kein Material mehr um dieses merkwürdige Verhalten weiter zu verfolgen. Ich hatte zudem bemerkt, dass wenn man die Lösung der Schmelze aus osmiumfreiem Ruthen, Salpeter und Kali, zur Gewinnung des schwarzen Ruthensesquioxyduls mit Salpetersäure neutralisirt, man neben dem Geruche von salpetriger Säure zugleich einen ganz eigenthümlichen, von dem der Osmiumsäure sehr verschiedenen Geruch wahrnimmt. Bedeckt man das Becherglas, in welchem die Fällung stattgefunden, mit einer mit Talg bestrichenen Glasplatte, so färbt sich diese schwarz, offenbar durch Reduction einer flüchtigen Ruthenverbindung. Endlich spricht der Versuch von Deville, dass Ruthen gleich dem Osmium in sehr hoher Glühhitze sich vollkommen verflüchtigt, für die Existenz eines solchen flüchtigen Oxydes. Aber alle Bemühungen, diesen flüchtigen Körper aufzufangen, blieben bisher vergebens, bis ich meine Zuflucht zu einer schon längst bekannten vortrefflichen Oxydationsmethode nahm, welche mir bei anderen Platinmetallen gute Dienste geleistet hatte, und durch welche es mir gelang, die Existenz einer blauen Rhodiumsäure RhO_3 nachzuweisen**). Zuerst stellte ich Versuche im Kleinen als Probe an. In ein kleines tubulirtes Retörtchen wurde das Kaliumruthensesquichlorür hineingethan, mit einer sehr concentrirten Kalilauge übergossen und eine Vorlage angefügt, welche etwas Alkohol enthielt. Durch den Tubulus des Retörtchens wurde Chlor in die Lauge geleitet. Das durch das Kali aus dem Ruthensalze ausgeschiedene schwarze Sesquioxydul löste sich, durch die mittelst Chlor erfolgte höhere Oxydation, sehr bald als orangenfarbenes ruthensaures Kali auf; später fing die Flüssigkeit an sich zu entfärben und zuletzt, als das Kali mit Chlor gesättigt war, entwickelten sich goldgelbe Dämpfe, welche von den Dämpfen des Alkohols sogleich reducirt wurden, so dass

*) Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Woehler Bd. LIX. p. 244.

**) Ueber diese Säure wird in einem bereits fertigen Aufsatze über Rhodium und Iridium nächstens das Nähere mitgetheilt werden.

die ganze Vorlage mit einem dichten, kienrussartigen Rauche angefüllt wurde. So war denn durch diesen Versuch die Existenz einer flüchtigen Ruthenverbindung constatirt; diese konnte, aller Wahrscheinlichkeit nach, nichts anderes als RuO_4, die längst gesuchte Verbindung, sein. Ich hatte nämlich vor dem Versuche mit dem kostspieligen Ruthenium das Osmiumchloridsalz auf ähnliche Weise untersucht und gefunden, dass sich zuerst das blutrothe osmigsaure Kali, dann freie Osmiumsäure bildete. Es wurde ferner etwas Rutheniumsalz mit chlorsaurem Kali und Salzsäure destillirt und das Destillat in Alkohol geleitet; es traten dieselben goldgelben Dämpfe auf, welche vom Alkohol zersetzt wurden. Es hatte sich also derselbe Körper, nicht wie ich früher vermuthet hatte, ein höheres flüchtiges Chlorid gebildet. Man wird hier die Frage aufwerfen, wesshalb ich nicht gleich von vorn herein mich dieser meiner älteren Erfahrung zur Darstellung der flüchtigen Ruthenverbindung bedient habe. Hierauf habe ich zu erwiedern, dass ich zu dem vor 10 Jahren in einem sehr kleinen Maasstabe angestellten Versuche kein grosses Zutrauen hatte; auch fehlte mir bisher das gehörige Material zu derartigen Untersuchungen.

Ruthenhypersäure, RuO_4*).

Ich schritt nun zur Darstellung der reinen Säure, um ihre Zusammensetzung und Eigenschaften näher kennen zu lernen; dazu wählte ich einen kürzeren Weg. 3 Grm. Ruthenium wurden mit 24 Grm. Aetzkali und 8 Grm. Salpeter in einem Silbertiegel bis zum schwachen Glühen zusammengeschmolzen, die flüssige Masse ausgegossen, in 48 Grm. Wasser gelöst und die Lösung, ohne sie zu klären, in eine tubulirte Retorte gegossen, welche nur zur Hälfte damit angefüllt sein darf, weil die Flüssigkeit während der Einwirkung des Chlors etwas aufschäumt. Den Hals der Retorte verbindet man mit einer geräumigen langen Röhre, doch so, dass er ziemlich weit in die Röhre hineinreicht. Die Röhre muss in einer Blechwanne von

*) Analog der Benennung Manganhyperoxyd.

1½ Fuss Länge befestigt werden, um sie in dieser mit einer Kältemischung umgeben zu können. Das Ausgangsende der Röhre wird mit einem geräumigen Ballon verbunden, in welchem sich etwas Kalilösung befindet. Den Tubulus der Retorte verbindet man mit einem Chorentwickelungsapparate. Man hat nun weiter nichts zu thun als einen raschen Strom von Chlor durch die Lauge zu leiten, weil der Inhalt der Retorte sich so sehr erhitzt, dass die gebildete Ruthenhypersäure ohne weiteres überdestillirt. Anfangs bedeckt sich der obere Theil und der Hals der Retorte mit einem schillernden, goldgelben krystallinischen Anfluge, in Form der Eisdecke gefrorener Fensterscheiben, später, wenn der Retortenhals die Temperatur von 50—60° C. angenommen hat, schmilzt die Krystalldecke zu goldgelben Tröpfchen, welche sich in den gleichfalls condensirten Wassertropfen nicht lösen, in die Röhre hinabrinnen und dort wieder krystallinisch erstarren. Nach und nach überdeckt sich der vordere Theil der abgekühlten Röhre mit einer dichteren Schicht der gelben Krystallmasse. Die Operation neigt sich ihrem Ende, so wie sich goldgelbe Dämpfe, ein Gemenge von Chlorgas und Ruthenhypersäure in dem Ballon zeigen; wenn er sich mit ihnen gefüllt hat, nimmt man den Apparat auseinander, kratzt mit einem aus einer Glasröhre angefertigten Löffelchen die Säure aus der Röhre und spült den noch anhaftenden Rest mit Wasser heraus. Die Flüssigkeit in der Retorte enthält noch einen namhaften Antheil der Säure, welchen man durch einfache Destillation in einer stark abgekühlten Vorlage, theils als wässrige Lösung, theils in fester Form gewinnen kann. Man gewinnt auf diese Weise ungefähr die Hälfte des angewendeten Ruthens als feste Säure, zudem einen ansehnlichen Theil in wässriger Lösung, und in der Retorte bleibt noch ein Antheil als Ruthensesquioxydul zurück. Das gelbe Gas im Ballon ist, wie gesagt, ein Gemenge von Chlorgas und dem Gase der Säure; man hat sich vor der Wirkung desselben zu hüten, weil es heftiger auf die Lungen einwirkt als Chlorgas allein, auch heftiger als Osmiumsäure; auf die Augen wirkt es nicht. Daher wurde Aetzkalilauge zur Absorption dieses

Gases vorgeschlagen, zugleich aber auch, um das Ruthenium daraus wieder zu gewinnen, das mit Alkohol oder Schwefelhydrogen daraus gefällt werden kann.

Bei dieser Darstellungsweise, denn eine andere kenne ich noch nicht, konnte ich nicht erwarten, ein vollkommen reines Product zu erhalten, denn die Krystallmasse war feucht und ihre Lösung reagirte auf Chlor; dessen ungeachtet schritt ich sofort zur Analyse, um mich zu vergewissern, ob die flüchtige Substanz ein Oxyd oder eine Chlorverbindung sei. Es wurden Antheile der Säure in einem tarirten Stöpselglase rasch gewogen, sogleich eine mit Alkohol versetzte Kalilösung hinzugefügt, 24 Stunden lang der Ruhe überlassen und hierauf im Wasserbade stark erhitzt. Es war alles zu Ruthensesquioxydul reducirt worden. Dieses wurde gesammelt, reducirt und gewogen. In der wasserklaren metallfreien Kalilösung wurde das Chlor bestimmt.

I. 0,489 Grm. Substanz gaben 0,2598 Ruthen und 0,0028 Chlor.

II. 0,476 Grm. Substanz gaben 0,2515 Ruthen und 0,0025 Chlor.

Die Flüchtigkeit dieser Metallverbindung im Hinblicke auf die Osmiumsäure gestattet wohl die Voraussetzung, dass sie wie die Osmiumsäure 4 Aeq. Sauerstoff enthalte. Berechnet man in dieser Voraussetzung die Data der Analyse, so besteht die Substanz nach:

I. aus			II. aus	
0,2598	Ru		0,2515	Ru
0,0028	Cl		0,0025	Cl
0,160	O	Die erforderliche Menge von 4 At O auf die gefundene Menge des Metalls.	0,154	O
0,0664	HO		0,068	HO
0,489			0,476	

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man sogleich, dass das Chlor nur als geringe Beimengung zu einem halben Procent, aber auch das Wasser, da es bei der Annahme von 4 Aeq. Sauerstoff nur 1½ Aeq. beträgt, ebenfalls als Beimengung darin vorkommt. Es ist also die

Verbindung eine mit Chlorwasser durchtränkte Ruthenhypersäure.

Die noch übrigen Reste der Säure verwendete ich zur qualitativen Untersuchung und war gleich anfangs so glücklich, einen Weg aufzufinden, die Säure frei von Chlor und Wasser herzustellen. Wenn man sie nämlich in einem Probirgläschen mit wenigem Wasser übergiesst und dann das Probirglas in heisses Wasser taucht, so schmilzt die Säure zu einem grossen Tropfen zusammen und erstarrt krystallinisch, sowie man es in kaltes Wasser bringt. Diesen Tropfen kann man zwischen Fliesspapier vollkommen austrocknen, indem man ihn wiederholt zwischen trocknem Papier presst. So lange noch etwas Feuchtigkeit der Säure anhaftet, wird das Papier geschwärzt, wenn aber die Säure vollkommen trocken geworden ist, kann man so lange mit Papier reiben, wie man will, weder schwärzt sich dieses, noch verändert die Säure ihre gelbe Farbe; so wie man sie aber anhaucht, schwärzt sie das Papier durch Reduction, indem sie zu schwarzem Sesquioxydul reducirt wird.

Jetzt wurden 6 Grm. Ruthenium zur Darstellung der Säure für die Analyse und qualitative Prüfung verwendet, und das gewonnene feste Product auf angegebene Weise getrocknet. Eine Lösung derselben reagirte nun nicht mehr auf Chlor, was auch die Gegenwart von Wasser ausschliesst. Die Analyse wurde auf die früher angegebene Weise ausgeführt und es genügte nun die blosse Bestimmung des Metallgehalts.

I. 0,640 Grm. Säure gaben 0,392 Ruthen.

II. 0,515 Grm. Säure gaben 0,314 Ruthen.

In 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.
52 Ru	61,96 Ru	61,25	60,97
32 O_4	38,10 O		
84	100		

Bei einer so flüchtigen Substanz ist ein geringer Verlust ein sichererer Bürge für die angenommene Zusammensetzung, als ein ganz genaues Resultat.

Eigenschaften der Ruthenhypersäure, Gewöhnlich erhält man sie als eine feuchte, goldgelbe, krystallinische Masse, in der man einzelne, stark glänzende rhombische Prismen wahrnehmen kann. Sie ist sehr flüchtig und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gas derselben hat eine goldgelbe Farbe, und sowohl sie als auch das Gas besitzt einen eigenthümlichen Geruch, welcher allenfalls mit dem der salpetrigen Säure vergleichbar ist; das Gas wirkt stark irritirend auf die Lungen und erzeugt einen andauernden Husten, wirkt aber nicht reizend auf die Augen, wie die Osmiumsäure. Der Geschmack ist unbedeutend, nur zusammenziehend, keineswegs sauer, noch scharf pfefferartig kratzend wie der der Osmiumsäure. Schon bei 50° C. schmilzt die Säure zu einer gelben Flüssigkeit und kommt bald darauf bei stärkerem Erhitzen zum Sieden. Den Siedepunkt habe ich noch nicht bestimmen können, doch kann er nicht viel über 100° C. liegen. Auch das specifische Gewicht habe ich aus Mangel der gehörigen Menge dieser seltenen Substanz nicht bestimmen können, es ist höher als das der Schwefelsäure, da sie in dieser unter Zersetzung untersinkt. Sehr charakteristisch ist die ungemein leichte Reducirbarkeit dieser Säure, denn in feuchtem Zustande und in Lösung zersetzt sie sich schon nach einigen Stunden, indem sie ohne besondere Veranlassung schwarz und zu Sesquioxydul reducirt wird; daher schwärzt sie die Haut und die meisten organischen Körper. Besonders leicht wird sie von Alkohol reducirt, und es kann daher dadurch aus einer wässrigen Lösung das Ruthen sehr leicht gefällt werden. Die trockene, wasserleere Säure ist beständiger und lässt sich länger unzersetzt erhalten. Eine viel Chlor haltige wässrige Lösung erhält sich mehrere Tage unzersetzt im Dunkeln, während sie sich im Lichte, selbst dem zerstreuten Lichte, sehr rasch zersetzt. In Wasser ist die feste Säure ziemlich schwer löslich und löst sich sehr langsam auf. Diese Ruthenhypersäure, wie die mit ihr homologe Osmiumsäure scheinen mir nicht den Charakter wirklicher Säuren zu besitzen, sondern zu den Säuren in einem ähnlichen Verhältnisse zu stehen, wie die Hyperoxyde zu den basischen

Oxyden. Die Berechtigung zu dieser Annahme liegt erstens in der abnormen Zusammensetzung von 1 Aeq. Metall und 4 Aeq. Sauerstoff; zweitens in ihrem Verhalten gegen starke Basen, welche sie nicht sättigen, sondern in Verbindung mit ihnen Sauerstoff abgeben und in niedere Oxydationsstufen, welche Metallsäuren sind, übergehen; drittens weil bisher kein wohl charakterisirtes Salz der Osmiumsäure bekannt ist. Ich habe daher den Namen Ruthensäure für die schon bekannte Verbindung RuO_3 beibehalten, in Uebereinstimmung der Nomenclatur ähnlich zusammengesetzter Metallsäuren; die neue Verbindung aber habe ich, auf Grundlage meiner Ansicht über ihre Natur, Ruthenhypersäure genannt. Eine nothwendige Folge davon ist, dass die unter dem Namen osmiger Säure militirende Verbindung OsO_3 in Osmiumsäure, die Osmiumsäure aber in Osmiumhypersäure umbenannt werde.

Wenn zu trockner Ruthenhypersäure sehr concentrirte Kalilauge hinzugefügt wird, so erhitzt sie sich sehr stark, schmilzt und ein ansehnlicher Theil verflüchtigt sich in gelben Dämpfen, wobei der Geruch der Säure besonders stark hervortritt; nach und nach löst sie sich auf, färbt sich dunkler und geht endlich in ruthensaures Kali über. Dieses Verhalten spricht ebenfalls für die Ansicht, dass diese Säure ein Analogon eines Hyperoxydes sein kann. Im Allgemeinen hat die Ruthenhypersäure grosse Aehnlichkeit mit der Osmiumsäure, von der sie sich durch Farbe, Geruch und Geschmack, besonders aber durch die leichte Reducirbarkeit für sich und mit Alkohol wesentlich unterscheidet.

Verhalten der Lösung der Ruthenhypersäure gegen Reagentien.

1) *Kali.* Beim Vermischen mit Kali verschwindet der Geruch der Säure nicht, nur färbt sie sich dunkler und geht nach einiger Zeit in ruthensaures Kali über. Berührt man das Gemenge von Kali und der Säure mit einem Glasstabe, welcher mit Weingeist befeuchtet ist, so geht es sogleich in orangefarbenes ruthensaures Kali über, mehr Alkohol scheidet plötzlich alles Ruthen als schwarzes

Sesquioxydul aus. Die Osmiumsäurelösung verhält sich ähnlich, es wird aber die mit Kali behandelte Säure durch Alkohol viel langsamer in das violettrothe osmigsaure Kali umgewandelt und dieses mit mehr Alkohol noch langsamer und nicht vollständig zu Osmiumoxyd (OsO_2) reducirt. Alkohol schwärzt die Osmiumsäure sehr langsam, die Ruthenhypersäure sogleich.

2) *Ammoniak.* Wenig von diesem Reagens färbt die Säure sogleich dunkler, mehr davon bringt eine violettrothe Färbung hervor, welche jedoch sehr schnell in eine gelbbraune umgewandelt wird, während zugleich ein ähnlich gefärbter Niederschlag gebildet wird, doch bleibt das Meiste gelöst. Die Lösung muss eine Verbindung von Ammoniak mit einer Oxydationsstufe des Ruthens, höchst wahrscheinlich mit Ruthenoxydul sein, welche möglicherweise eine ammoniakhaltige Ruthenbase ist, wenigstens verhält sie sich wie eine solche, denn wenn man sie abdampft, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen, und dann mit Salzsäure sättigt, so erhält man keines der Doppelsalze, welche von den Chlorstufen des Ruthens bekannt sind, sondern ein gelbes, in Weingeist unlösliches Salz, das mit Silberoxyd behandelt eine gelbgefärbte alkalische Flüssigkeit liefert. Die Schwierigkeit der Darstellung der Ruthenhypersäure gestattet nicht, diesen Körper, welcher jedoch dieselbe Base zu sein scheint, die ich auf einem anderen Wege erhalten habe, in gehöriger Quantität darzustellen. Die Osmiumsäure verhält sich ganz ähnlich gegen Ammoniak, sie giebt damit behandelt einen ammoniakhaltigen braunen Niederschlag und eine braune Lösung. Ersterer ist von Berzelius Osmiumsesquioxydul-Ammoniak benannt, seine chemische Constitution aber keineswegs durch eine Analyse festgestellt worden. Die braune Lösung giebt beim Erhitzen ebenfalls den braunen Niederschlag. Diese Verbindung verhält sich nach der Beschreibung, welche Berzelius davon giebt*), wie eine ammoniakhaltige Base, denn die Lösung derselben in

*) Berzelius Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. III, p. 204.

Säuren giebt mit Alkalien wieder einen ammoniakhaltigen Niederschlag.

3) *Salzsäure.* Diese zur Lösung der Säure hinzugefügt, färbt sie dunkler, ohne dass der eigenthümliche Geruch derselben verschwindet. In diesem Gemische bringt Kali keinen Niederschlag hervor. Erhitzt man aber das Gemisch, so geht es unter Entwickelung von Chlor und Verflüchtigung eines Antheils von Säure sehr rasch in eine Lösung des Ruthensesquichlorürs über, aus welcher Kali schwarzes Sesquioxydul herausfällt. Alkohol zu dem Gemische hinzugefügt, bewirkt sogleich die Bildung des Sesquichlorürs, das sich aber auch ohne Concurrenz von Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur bildet, wenn das Gemenge längere Zeit aufbewahrt wird. Osmiumsäure ist gegen Salzsäure viel beständiger und wird beim Erhitzen nicht verändert, selbst bei Zusatz von Alkohol nicht. Setzt man aber zu dem alkoholhaltigen Gemische etwas Kali, so dass sich ein Doppelsalz bilden kann, so nimmt die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Tage die Farbe der Lösung des Kaliumosmiumchlorides an.

4) *Schweflige Säure* färbt anfangs die Lösung der Säure schön purpurroth, dann beim Erhitzen violettblau, wahrscheinlich indem sie zu schwefelsaurem Ruthenoxydul reducirt wird, welches dem blauen Ruthenchlorüre entspricht. Osmiumsäure verhält sich bekanntlich gegen SO_2 auf gleiche Weise.

5) *Gerbsäure* fällt die Lösung braun, vielleicht bildet sich unlösliches gerbsaures Ruthensesquioxydul. Osmiumsäure wird bekanntlich von diesem Reagens blau gefärbt.

6) *Schwefelhydrogen.* Leitet man HS in die Lösung der Ruthenhypersäure, so entsteht sofort ein sammetschwarzer Niederschlag und die Flüssigkeit nimmt eine rosenrothe Farbe an; bald aber wird alles Ruthen gefällt und die Lösung farblos. Der Niederschlag ist nicht das Sulphid des Ruthens (RuS_4), sondern ein Oxysulphuret, denn es ist im Stande noch viel Schwefelhydrogen aufzunehmen und zu zersetzen, allein die Zersetzung ist nicht vollständig, sondern es bleibt stets ein Antheil Oxysulphuret unzersetzt. Wenn man aus einer Lösung bereits alles Ruthen

herausgefällt hat, und leitet dann noch ununterbrochen HS hinein, so muss man lange operiren, bevor die Flüssigkeit nach dem Reagens zu riechen beginnt. Lässt man diese in einem ganz von ihr gefüllten Gefässe gut verschlossen 24 Stunden stehen, so ist abermals der Geruch vollkommen verschwunden. Nur wenn die Flüssigkeit vollkommen mit HS gesättigt ist, verschwindet der Geruch nicht mehr, der Niederschlag hat dann zwar eine braune Farbe angenommen, enthält aber auch in diesem Falle weniger als 4 Aeq. Schwefel auf 1 Aeq. Metall. Je nach der Dauer der Einwirkung des HS fallen die Niederschläge ärmer oder reicher an Schwefel aus, so dass keine Verbindungen von constanter Zusammensetzung gewonnen werden konnten. Ich hatte meine Hoffnung auf die Analyse des Ruthensulphides gerichtet, sie sollte mir zur Controle des Sauerstoffgehaltes der Säure dienen. Diese Hoffnung musste ich aufgeben.

Es ist leicht begreiflich, dass eine Sauerstoffverbindung, welche sich so leicht ohne besondere Veranlassung von selbst zersetzt, bei der Zersetzung mit HS gleichzeitig neben dem Sulphide auch Sesquioxydul bilden kann, welches sich dem Sulphide beimengt. Möglicher Weise könnte die anfängliche Zersetzung auch folgende sein: 2 Aeq. Ruthenhypersäure und 5 Aeq. HS $= Ru_2O_8 + H_8S_5$ können geben: $Ru_2O_3 + 5S$ und 5HO, so dass der Niederschlag auf 1 Aeq. Metall bei der Analyse $2\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefel geben würde. Ja es könnte der Schwefelgehalt noch geringer ausfallen, wenn neben jenem Präcipitate noch Ru_2O_3 durch Selbstzersetzung, ohne Concurrenz von HS niederfällt. Bei späterer Einwirkung wird der Schwefelgehalt durch die Zersetzung des Sespuioxyduls vermehrt, allein die Zersetzung ist nicht vollständig. Wäre diese vollständig und würde sich nicht durch Selbstzersetzung dem Präcipitate Ru_2O_3 beimengen, so müsste man zuletzt auf ein Präcipitat stossen, das scheinbar für ein normales Sulphid bei der Analyse sich ergeben könnte, denn $2RuS_4 = Ru_2S_3 + 5S$. Die Analysen dieser Schwefelverbindungen, deren ich eine grosse Anzahl gemacht habe und zu deren Darstellung ich die meiste Säure verbrauchte, wurden auf folgende Weise, wobei nur Schwefel und Metall bestimmt werden

konnten, ausgeführt. Das bei gewöhnlicher Temperatur im lufterfüllten Raume über SO_3 getrocknete Sulphuret wurde mit einem grossen Ueberschusse eines Gemenges von kohlensaurem Natron und Salpeter geglüht, und die Schmelze im Wasser gelöst. Es hatte sich ein ansehnlicher Theil des Ruthens als ruthensaures Kali gelöst, ein anderer Theil blieb als Sesquioxydul ungelöst zurück; jener wurde durch Reduction mittelst Alkohol beim Erhitzen aus der Lösung vollständig gefällt. Alles Oxyd wurde auf einem Filter gesammelt und nach der Reduction und Reinigung vom anhaftenden Kali oder Natron als reines Metall bestimmt; aus der Flüssigkeit wurde die Schwefelsäure auf die gewöhnliche Weise gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen. Diese Methode ist die einzig anwendbare; man hat dabei durchaus keinen Verlust an flüchtiger Ruthenhypersäure, was durch einen besonderen Versuch ermittelt wurde.

Hier folgen nun die Resultate einiger Analysen, welche mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt wurden; die beiden ersten Nummern sind die an Schwefel ärmsten Verbindungen, bei deren Darstellung kein Ueberschuss an HS angewendet wurde.

I. 0,598 Grm. gaben 0,260 Grm. Ru. und 1,215 Grm. BaO, SO_3.

II. 0,640 Grm. gaben 0,283 Grm. Ru. und 1,342 Grm. BaO, SO_3.

III. 0,640 Grm. gaben 0,236 Grm. Ru. und 1,685 Grm. BaO, SO_3.

IV. 1,090 Grm. gaben 0,380 Grm. Ru. und 0,195 Grm. BaO, SO_3.

Also:

I. 0,260 Ru.	und	0,167 S.	Jene Mengen Metall erfordern aber zu RuS_4 an Schwefel.		0,320
II. 0,283 „	„	0,185 „			0,349
III. 0,236 „	„	0,223 „			0,294
IV. 0,380 „	„	0,432 „			0,467

Man sieht hieraus, dass in den beiden ersten Verbindungen auf 1 Aeq. Metall etwas mehr als 2 Aeq. Schwefel kommen: in No. III. verhält sich Metall zu Schwefel wie 1:3 Aeq., in No. IV. nähert sich schon die Verbindung

dem Normalverhältnisse wie 1 : 4 Aeq. Die Menge des Wassers ist sehr bedeutend, an 20 p.C.

Auch die Eigenschaften dieser Sulphurete sprechen dafür, dass sie Oxyd beigemengt enthalten, oder Oxysulphurete sind. Sie lassen sich nämlich weder bei 106° C. im Wasserbade, noch bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuo über SO_3 trocknen. Im ersten Falle tritt ein Moment ein, wo sie plötzlich erglimmen und unter Entwicklung von SO_2 zu basisch-schwefelsaurem Ruthenoxyde verbrennen. Im anderen Falle geht das Trocknen wohl gut von Statten, allein so wie man Luft in die Glocke eintreten lässt, verglimmt das Präparat und verbrennt ebenfalls. Man kann es daher, wie gesagt, nur bei gewöhnlicher Temperatur im lufterfüllten Raume über SO_3 trocknen, nachdem man es möglichst gut durch Pressen zwischen Fliesspapier von dem grössten Antheile von Feuchtigkeit befreit hat. Das trockne Sulphuret ist schon zum Theil oxydirt und enthält freie Schwefelsäure, es verbrennt ebenfalls beim Erhitzen unter Verpuffung, daher denn auch die Bestimmung des Wassergehaltes eine schwierige Aufgabe ist, um so mehr, da es weit heftiger explodirt als das Ruthenoxydhydrat.

Es war mir von grossem Interesse, auch das Osmiumsulphid auf ähnliche Weise aus der Osmiumsäure darzustellen und zu analysiren, weil auch dieses, wie Berzelius anführt, beim Erhitzen Erglimmungserscheinungen darbietet. Möglicher Weise konnte es auch Oxysulphuret sein, und in der That, schlägt man das Osmiumsulphid durch HS aus reiner Osmiumsäure nieder, so erhält man Verbindungen, welche ebenfalls weniger Schwefel enthalten, als die Formel OsS_4 erfordert. Es genügt hier nur ein Beispiel anzuführen: 0,5445 Grm. Sulphuret gaben 0,263 Grm. Os und 0,793 $BaO, SO_3 = 0{,}109$ Schwefel. Die Menge des gefundenen Metalls erfordert aber bei einem Gehalte von 4 Aeq. Schwefel 0,167 Grm. Schwefel. Es enthielt also die analysirte Schwefelverbindung auf 1 Aeq. Metall nicht volle 3 Aeq. Schwefel. Bei der Fällung des Osmiumsulphides aus der Osmiumsäure kann man aber die Bildung des Oxysulphurets vermeiden, wenn man die Lösung mit

Salzsäure vermischt und dann HS hineinleitet, weil die Salzsäure die Osmiumsäure nicht reducirt. Dieses Verfahren ist aber bei der Ruthenhypersäure nicht anwendbar, weil diese von Salzsäure zu Sesquichlorür reducirt wird. Ein auf solche Weise dargestelltes Osmiumsulphid hat die normale Zusammensetzung denn es enthält auf 99,5 Th. Metall 64 Th. Schwefel.

Ueber die Analysirmethode dieses Sulphides hat uns Berzelius, der einzige Chemiker, welcher diesen Körper analysirt hat, nichts Näheres mitgetheilt, obgleich dieselbe, der Eigenschaften des Osmiums wegen, weitläufiger als die anderer Sulphurete ist. Ich habe dafür folgenden Weg eingeschlagen. Schwefel und Metall können nicht aus einer und derselben Portion des Sulphides, sondern müssen aus zwei gesonderten Portionen, von einer und derselben Darstellung, bestimmt werden. In der einen Portion wird der Schwefel auf eine gleiche Weise bestimmt, wie beim Rutheniumsulphuret. In der Schmelze befindet sich das meiste Osmium des Sulphides zu Osmiumsäure oxydirt, welche man ebenfalls durch Alkohol beim Erhitzen als Osmiumoxyd aus der Flüssigkeit zu entfernen sucht; aber die völlige Ausscheidung gelingt nicht so leicht, als beim Ruthenium, sondern es bleibt stets ein kleiner Rest Osmium in Lösung, welcher jedoch bei der Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalze nicht hinderlich ist. Man säuert die Lösung mit Salzsäure an und bringt sie zum Sieden, wobei noch ein Antheil an Osmium als Osmiumsäure entweicht, so dass nur noch sehr wenig Osmium in der Lösung zurückbleibt. Diese giebt einen schneeweissen, osmiumfreien Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Wenn man auf andere Weise das Schwefelosmium oxydirt, z. B. mit Königswasser, Salpetersäure oder chlorsaurem Kali, so erhält man eine Lösung, welche, mit Barytsalzen gefällt, einen gelben, osmiumhaltigen schwefelsauren Baryt liefert. Zur Bestimmung des Metalls wird eine andere Portion des Sulphids in einem Platinschiffchen durch Wasserstoff entschwefelt und der Metallrest gewogen. Da aber dieser, wie Berzelius beobachtet hat, stets noch Antheile von Schwefel enthält, so wird in diesem Metall-

reste die Menge des Schwefels auf die früher angegebene Weise bestimmt, und diese Menge von dem gewogenen Osmium abgezogen, giebt als Rest die Menge des reinen Metalls. Hat man bei einer Menge von Sulphuret, welche einen Gramm nicht übersteigt, eine Stunde hindurch mit Hydrogen reducirt, so enthält das Osmium gewöhnlich nicht mehr als 2 p.C. Schwefel.

Auch das Osmiumsulphid ist sehr wasserreich, säuert sich sehr stark beim Trocknen, welches ohne Gefahr bei 100° C. geschehen kann, und wird eben so wie Ruthensulphuret sehr leicht von Salpetersäure oxydirt. Im trockenen Zustande ist gewöhnlich der vierte Theil des darin vorkommenden Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt.

Vorläufige Notiz über eine ammoniakhaltige Ruthenbase.

In meinen Beiträgen hatte ich erwähnt, dass ich auf dem Wege sei, sowohl eine Ruthen- als auch eine Osmiumbase darzustellen. Die erstere habe ich bereits vor 4 Jahren erhalten, die zweite jedoch konnte ich auf die allgemeine Weise, wie ich diese Basen darstelle, bisher nicht gewinnen. Unterdess sind die Herren Genth und Gibbs*) so glücklich gewesen, in dem sogenannten Osmamid-Chlorammonium von Fremy die Chlorverbindung einer Osmiumbase zu erkennen, dadurch bin ich dieser Arbeit überhoben und kann an deren Stelle zur Lösung anderer schwebender Fragen über meinen Untersuchungsgegenstand schreiten. Aber ich kann nicht unterlassen, in Hinblick auf meine Ruthenbase einige Worte über diesen Gegenstand zu sagen. Da ich gerade die Fremy'sche Verbindung vorräthig hatte, so veranlasste mich die Neugier dieselbe mit Silberoxyd zu behandeln, und in der That, ich erhielt eine gelbe alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche kein freies Ammoniak enthielt, Kohlensäure aus der Luft beim Abdampfen anzog und Säuren vollständig neutralisirte. Hierbei musste das Chlor der Verbindung durch Sauerstoff vertreten werden und wenn dem so ist, so muss die Formel von Genth und Gibbs für die

*) Chemisches Centralblatt 1859, No. 9, p. 130.

Chlorverbindung nicht richtig sein. Ihre Formel ist nämlich, indem sie Fremy's Analyse für richtig erklären, folgende: $2NH_3, OsO_2Cl$, welche sich ohne Zwang aus der von Fremy $= NH_4Cl, OsO_2NH_2$ herleiten lässt. Bei der Behandlung dieses Körpers mit Silberoxyd tritt zu den zwei schon vorhandenen Aequivalenten Sauerstoff noch ein drittes hinzu, und es müsste die freie Base also 3 Aeq. O enthalten, was sehr unwahrscheinlich ist, denn dann wäre die Base entweder eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit osmiger Säure $= 2NH_3, OsO_3$ oder eine gepaarte Verbindung von Ammoniak mit einem sauerstoffhaltigen Radical des Osmiums OsO_2, das mit einem Aeq. Sauerstoff verbunden, erst zur Base wird, $= 2NH_3OsO_2, O$. Beide Formeln haben gar keine Wahrscheinlichkeit für sich. Da meine Ruthenbase einer der kräftigsten alkalischen Körper ist, welche es giebt, so kann ich in ihr nur ein Aeq. Sauerstoff annehmen, und da Ruthenium und Osmium fast in jeder Beziehung sich ähnlich sind, so wird auch die Osmiumbase, welche ebenfalls eine sehr kräftige Base zu sein scheint, nur 1 Aeq. Sauerstoff enthalten. Diese Voraussetzung ist nicht sehr gewagt, wenn man erwägt, dass bei der Analyse eines Körpers von so hohem Atomgewichte 2 Aeq. Wasserstoff mehr oder weniger nicht stark in die Waage schlagen, und dass Fremy in seiner Amidverbindung möglicherweise 2 Aeq. Wasserstoff berechnet hat. Wenn diese Voraussetzung begründet sein sollte, dann rangirt sich diese Base ganz ungezwungen zu den schon bekannten Platinbasen, und diese Chlorverbindung der Osmiumbase, das Fremy'sche Salz, ist ein Analogon der Chlorverbindung der ersten Reiset'schen Platinbase, welche 1 Aeq. Wasser, die Osmiumverbindung aber 2 Aeq. Wasser enthält. Dann stellt sich die Formel der Fremy'schen Verbindung auf folgende Weise heraus: $2NH_3Os, Cl + 2HO$. Die von Reiset ist: $2NH_3Pt, Cl + HO$. Diese Voraussetzung ist eine muthmaassliche und ich überlasse es jenen ausgezeichneten Chemikern sie zu widerlegen oder zu bewahrheiten.

Ich gehe jetzt zur Ruthenbase über. Aus dem Ruthensesquichlorür kann man auf dem von mir eingeschlagenen

Wege durch's Behandeln der Chlorverbindungen der Platinmetalle mit Ammoniak, keine Base gewinnen, weil dabei fast alles Ruthen als Sesquioxydul gefällt wird; dagegen lässt sich das Ammonium-Rutheniumchlorid $H_4NCl, RuCl_2$ sehr gut dazu verwenden, da Ammoniak die Lösung dieses Salzes nicht fällt. In einer solchen Lösung bringt Ammoniak überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung hervor, sie bleibt durchsichtig und behält ihre tiefrothe Farbe; wenn man sie aber erhitzt, so nimmt sie eine hellgelbe Farbe an, wie eine mit Ammoniak behandelte Rhodiumlösung. Erst bei stärkerem Concentriren scheidet sich ein Niederschlag ab, welcher die Farbe der Fremy'schen Osmiumverbindung hat, der grösste Theil dieses Niederschlags bleibt aber in der Flüssigkeit gelöst. Diese raucht man bis zur Trockene ab, zerreibt das Salz zu einem feinen Pulver und digerirt es mit Weingeist von 70 p.C. Alkoholgehalt, welcher Chlorammonium löst und die Verbindung zurücklässt; sie muss lange und anhaltend mit Weingeist ausgewaschen werden. Die Ausbeute ist gering, weil mit dem Chlorammonium sehr viel von dieser Verbindung aufgelöst wird. Dieser isabellgelbe pulverförmig krystallinische Körper ist die Chlorverbindung der Rutheniumbase. Man kann sie in grösseren rhombischen Tafeln erhalten, wenn man das rohe Produkt in ammoniakalischem Wasser auflöst und dann vorsichtig bei geringerer Erwärmung abdampft.

Die Analyse hat zu folgender Formel geführt: $2H_3NRu, Cl + 3HO$. Dieses Salz hat einen salzigzusammenziehenden Geschmacn, löst sich ziemlich leicht in Wasser, ist unlöslich in Alkohol, reagirt vollkommen neutral und zersetzt sich, wenn es erhitzt wird, unter Entwickelung von Ammoniak, Chlorammonium und Wasser unter Rücklassung sehr schönen reinen metallischen Rutheniums. Es kann bis 120° C. erhitzt werden, ohne sich zu zerlegen und Wasser zu verlieren. Digerirt man die Lösung dieses Salzes mit einem Ueberschuss von frisch dargestelltem Silberoxyde, so bildet sich Chlorsilber und die Flüssigkeit enthält nun, ohne ihre gelbe Farbe verändert zu haben, in Lösung die Base $= 2H_3NRu, O$. Sie enthält kein freies

Ammoniak, reagirt sehr stark alkalisch, zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an und neutralisirt Säuren. Im Vacuo über Schwefelsäure verdampft, hinterlässt sie eine etwas poröse gelbe Masse, welche aus kleinen Krystallflitterchen besteht. Sie hat keinen Geruch, aber der Geschmack ist eben so ätzend, als der des Aetzkali, ja mir schien er noch ätzender zu sein, denn beim unvorsichtigen Schmecken entstand ein so heftiger Reiz auf der Zunge, dass er in eine drei Wochen dauernde arge Mundkrankheit mit Pustelbildung ausartete. Ich hielt diese Krankheit nicht für die alleinige Folge des Reizes der Base, sondern vermuthete, dass zufällig eine Mundkrankheit hinzugetreten sei, allein als ich vor kurzem wieder, jedoch sehr vorsichtig die Base auf ihren Geschmack prüfte, trat dieselbe Krankheit fast eben so heftig, als das erste Mal vor vier Jahren ein. Diese Base ist eben so hygroskopisch wie Aetzkali, sie wird sehr leicht feucht und zerfliesst endlich unter dunklerer Färbung. Sie zieht begierig Kohlensäure an, denn wenn sie 24 Stunden an der Luft gestanden hat und zerflossen ist, braust sie sehr stark mit Säuren auf.

Eine so starke Base wie diese kann wohl nicht mehr als ein Aeq. Sauerstoff enthalten, doch konnte ich ihre chemische Constitution durch die Analyse nicht genau ermitteln, da sie schon einen Theil ihres Ammoniaks beim Abdampfen verloren zu haben schien, denn die Analyse gab auf 1 Aeq. Metall etwas weniger als 2 Aeq. Ammoniak. Es ist nicht ganz leicht mit dieser Base zu Stande zu kommen, der geringen Ausbeute wegen, die man erhält. Schon ist es schwierig das rothe Rutheniumsalz in gehöriger Quantität darzustellen, noch schwieriger aus diesem die Chlorverbindung der Base. Das aus 2 Pfund Osmium-Iridium gewonnene Ruthenium reichte kaum hin, einige Gramme jener Verbindung zu erhalten. Ich habe daher alle meine Rutheniumpräparate zerstört, um so viel Material zu gewinnen, einige Sauerstoffsalze und die reine Base nochmals darstellen und analysiren zu können. Aus der Zusammensetzung der Sauerstoffsalze erst wird man mit Bestimmtheit ermitteln können, ob die Base ein oder

mehr Aequivalente Sauerstoff enthält. Der nächste Aufsatz wird die nähere Untersuchung dieser merkwürdigen Base zum Gegenstande haben.

X.

Notizen.

1) *Isomerie oder Identität des Aethylidenchlorürs und des gechlorten Chloräthyls.*

Von Fr. Beilstein.

(Compt. rend. 1859. t XLIX (No. 3.) p. 134.)

Das von Würtz und Frapoli durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aldehyd erhaltene organische Chlorür $C_2H_4Cl_2$ welches von ihnen provisorisch Aethylidenchlorür genannt wurde, ist isomer mit der holländischen Flüssigkeit. Ich habe einige Versuche in der Absicht gemacht, nachzuweisen ob dieser Körper identisch oder isomer mit dem von Regnault entdeckten chlorirten Aethylchlorür ist. Die Vergleichung ihrer Eigenschaften zeigt in der That eine gewisse Uebereinstimmung zwischen diesen drei Verbindungen. Es siedet

das Aethylidenchlorür bei 58—59°: dessen spec. Gew. ist 1,189 bei 4,3°,

das chlorirte Aethylchlorür bei 64°; dessen spec. Gew. ist 1,174 bei 14°,

das Aethylenchlorür bei 58,5°; dessen spec. Gew. ist 1,256 bei 12°.

Diese Uebereinstimmung zeigte sich auch bei allen Versuchen, welche ich mit den zwei Körpern gemacht habe, so dass es demnach sehr wahrscheinlich wird, dass das Aethylidenchlorür nichts anderes als chlorirtes Chloräthyl ist.

Die Verschiedenheit im Siedepunkt (58—59° und 64°) scheint von der Gegenwart eines höher chlorirten, weni-

ger flüchtigen Produkts in dem chlorirten Chloräthyl herzurühren. Letzteres zeigt keinen beständigen Kochpunkt. Produkte welche zwischen 50 und 60° destillirten gaben folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	23,89	24,24
Wasserstoff	4,36	4,04

Durch Einwirkung von Aethylidenchlorür auf Aethernatron erhielten Würtz und Frapoli das Aldehydenchlorür; ich habe diesen Versuch wiederholt mit dem chlorirten Aethylchlorür und dasselbe Aldehydenchlorür erhalten. Bei letzterer Reaction bildet sich ein kleine Menge Acetal dessen Gegenwart Würtz und Frapoli auch bei ihrem Versuch beobachtet haben. Der Geruch beider Körper ist derselbe. Erhitzt man chlorirtes Aethylchlorür in einem Oelbade in einer zugeschmolzenen Röhre mit alkoholischer Lösung von essigsaurem Kali, so zersetzt sich das Chlorür in Chlorwasserstoffsäure und Aldehydenchlorür. Das Aethylidenchlorür verhält sich ebenso.

Alkoholische Ammoniaklösung zersetzt beide Körper gleichfalls in Salzsäure und Aldehydenchlorür.

Die Silbersalze wirken nicht auf die beiden Chlorüre.

Das Aethylidenchlorür wird von Chlor leicht angegriffen; setzt man es mit diesem den Sonnenstrahlen aus, so bilden sich bald Krystalle von Kohlenstoffsesquichlorür, die identisch mit denen sind, welche das chlorirte Aethylchlorür giebt.

---

2) *Analysen von Mineralquellen.*

1) *Die Quelle von St. Winifred bei Holywell* in Nord-Wales, welche J. Barrat (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 52.) analysirt hat, ist lange berühmt wegen ihrer heilsamen Wirkungen, hat aber nichts Bemerkenswerthes weder in Qualität noch in Quantität ihrer Bestandtheile, ausser dass sie frei von organischen Substanzen ist.

Die Temperatur derselben ist 11,1° C. und ihr spec. Gew. = 1,0015.

Der Gehalt an festen Bestandtheilen und Kohlensäure (mittelst ammoniakalischer Chlorcalciumlösung ermittelt) beträgt in der Gallone (= $3\frac{1}{11}$ preuss. Quart = 4,54 Liter):

Kohlensäure 18,31 Grains (1 Grain = 0,065 Grm. cca.)

$\dot{C}a\ddot{C}$	13,685	Grains
$\dot{M}g\ddot{C}$	2,688	„
$\dot{F}e\ddot{C}$	Spur	
$\dot{C}a\ddot{S}$	5,202	„
NaCl	0,851	„
KCl	Spur	
CaCl	3,094	„
$\dot{N}a\ddot{C}$	1,432	„
$\dot{M}g\ddot{S}$	Spur	
$\ddot{S}i$	2,737	„
	29,689 Grains; direct bestimmt = 30,45.	

Nach Abzug der mit Kalk, Magnesia und Natron verbundenen Menge Kohlensäure bleiben als freie 10,338 Grains in der Imperial-Gallone übrig.

2) *Die Quelle von Billingborough* hat J. W. Kynaston untersucht (*Quart. Journ. of the Soc. Chem. XII*, 57). Sie liegt in Lincolnshire und wird von den Anwohnern sehr geschätzt. Ihre Temperatur war am 30. October 1858 = 10,55° C., ob sie Jahr aus Jahr ein constant sei, ist noch nicht bestimmt.

Unter starkem Aufwallen entweicht fortwährend aus der Quelle ein Gasgemenge, welches aus

$\ddot{C}$	3,428
O	4,143
N	92,429
	100,0

besteht. Die in Wasser gelöste Kohlensäure wurde mittelst ammoniakalischer Chlorbaryumlösung gefällt und im Will'schen Apparat ermittelt, sie betrug in der Gallone:

18,80 Grains und davon war freie 10,879
gebundene 7,921.

Der Gesammtgehalt fester Bestandtheile ergab sich in der Gallone zu

28,3 Grains, davon beim Kochen niedergeschlagen 15,31
im Filtrat enthalten 12,99
28,3

Dieser Rückstand geglüht verlor 2,37 Grains.

In einer Gallone waren enthalten:

$\dot{C}a\breve{C}$	14,67	Grains
$\dot{M}g\breve{C}$	0,41	„
$\dot{F}e\breve{C}$	0,62	„
$\dot{C}a\breve{S}$	6,92	„
$\dot{K}\breve{S}$	0,38	„
MgCl	1,32	„
KCl	0,15	„
$\dot{K}\breve{C}$	0,44	„
$\dot{N}a\breve{C}$	2,11	„
$\breve{S}i$	0,67	„
Organ., salpeters. Ammon u. Phosphorsäure	Spuren	
	27,69	Grains.

---

3) *Mineralanalysen.*

Einige chilenische Mineralien, die Arsen und Schwefel enthalten, sind von F. Field untersucht worden (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 8).

Arsensilber. Aus einer Grube ganz nahe bei Copiapo erhielt der Verf. ein Mineral von dem Ansehen des natürlichen Arsens und von 5,75 spec. Gew., eisengrau und körnig auf dem Bruch, leicht zerreiblich. Es bestand in 100 Th. aus:

Arsen	66,17
Arsenige Säure	17,22
Silber	12,56
Kobalt	3,24
	99,19

Durch heisses Wasser liess sich arsenige Säure und Kobaltoxydul ausziehen, da arsenigsaures Kobaltoxydul in arseniger Säure etwas löslich ist.

Domeyko meint zufolge einer mikroskopischen Besichtigung, dass das Mineral aus Arsenkobalt, Arsen, arseniger Säure und Silber bestehe.

Schwefelkupfer und Schwefelarsen. In einer neuentdeckten Grube in den Cordilleren wurde ein mit Kupfervitriol bedecktes, schwarzes glänzendes krystallinisches Mineral ge-

funden, von 4,39 spec. Gew., Härte = 3,8 und folgender Zusammensetzung:

Cu	48,56
S	31,80
As	19,10
Fe	0,42
Ag	Spur
	99,88

welches als dreibasiges Kupfer-Arsensulfid anzusehen ist, $\dot{Cu}_3\dddot{As}$. Die berechnete Zusammensetzung ist:

Cu	48,60
S	32,42
As	18,98

Der Verf. schlägt für dieses Mineral den Namen *Guayacanit* vor und betrachtet es als Tennantit, in welchem das Eisen durch Arsen vertreten ist. [Der Tennantit nach Phillips enthält zwar nahezu dieselben Mengen Cu und S wie der Guayacanit, aber die Analysen des Tennantits von Kudernatsch und Fearnley weichen stark davon ab. D. Red.]

Ungefähr 25 Leguas südöstlich von Coquimbo durchsetzt eine schmale Ader eines eisengrauen Minerals eine breite von Kupferlasur. Das graue Mineral, so gut als möglich durch Essigsäure vom Lasur befreit, bestand in 100 Th. aus:

	Cu 35,82	
	S 17,91	Spuren von Sb, Zn, Ag und $\dot{Ca}\ddot{C}$.
	As 14,20	
Rückstand von	$\ddot{Fe}$ 28,24	
	96,17	

Die relativen Verhältnisse, in welchen Cu, S, und As zu einander stehen, entsprechen der Zusammensetzung $\dot{Cu}_3\dddot{As}$.

Sowohl dieses als das vorige Mineral lösen sich zum Theil in Schwefelalkalien, indem sie Schwefelarsen fast ganz abgeben.

---

4) *Ueber die Titansäure.*

Die Erkennung geringer Mengen Titansäure in der Phosphorsalzperle vor dem Löthrohr ist so schwierig, dass

C. Riley (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 13.) in Erinnerung an Karsten's Notiz über die Blaufärbung mancher Thonmuffeln bei der Zinkdestillation, sich des Zinks zur deutlicheren Wahrnehmung zu bedienen vorschlägt. Wenn nämlich nur sehr geringe Mengen Titansäure mit metallischem Zink bis zum Verbrennen des letztern erhitzt werden, so bekommt die Perle eine deutliche Färbung.

Bei dieser Gelegenheit beobachtete der Verf., dass die Kieselsäure, aus vielen feuerfesten Thonen bei der Analyse abgeschieden, nach Behandlung mit Flusssäure sehr häufig einen Rückstand von Titansäure lässt und diese ist doch nur ein Theil der vorhandenen, da ein anderer Antheil als Fluortitan fortgeht. Eben so ist in dem Filtrat von der Kieselsäure oft noch Titansäure vorhanden, die man sicherlich oft für Kieselsäure angesehen hat, als nicht ganz unlöslich durchs Abdampfen geworden. Aber der Verf. hat sich überzeugt, dass auch nach langem und stärkerem Erhitzen die Titansäure sich zum Theil löst und die Kieselsäure dann völlig zurückbleibt.

---

5) *Ueber das Pfeilgift.*

Aus Pfeilen, welche Echlin, der Begleiter R. Schomburgk's, auf der Reise in Guiana mitgebracht, hat H. Hancock (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 154) das Gift mittelst kochenden Chloroforms ausgezogen. Er erhielt eine Quantität Krystalle, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure und Chloroform waren und kaum bemerkbare Reaction auf Strychnin gaben.

Die Wirkung des Gifts auf Thiere war wie sie schon andererseits mehrfach beschrieben ist; die Thiere sterben ohne Tetanus schmerzlos und brechen vor dem Tode zusammen. Die Abwesenheit des Tetanus spricht auch für die des Strychnins.

Das soeben erschienene mit mehreren in den Text gedruckten Holzschnitten versehene

Nachtrags-Verzeichniss

physikalischer, optischer u. chemischer Instrumente u. Apparate

von

J. Wilhelm Albert,

Mechaniker in Frankfurt a/M.

wird allen Freunden und Lehrern der Naturwissenschaften auf frankirtes Verlangen franco und gratis zugesandt.

Unter den neu darin aufgeführten Apparaten befinden sich Modelle zur Mechanik, verschiedene Wellenapparate, optische Modelle und Apparate, Nörrembergs neuestes Polarisations-Instrument mit großem Sehfelde, nebst den dazu gehörigen Krystallplatten, Gaugain's Tangentenbouſſole ꝛc. ꝛc.

NB. Das vollständige Verzeichniß kann sowohl direkt als auch vermittelst der Fr. B. Auffarth'schen Buchhandlung in Frankfurt a/M. bezogen werden. Preis 18 Kr. rh.

XI.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffs.

Von

Prof. C. F. Schönbein in Basel.

(Aus d. Gel. Anzeigen d. k. bayer. Acad. d. Wissensch.)

I.

Ueber die empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dass in mehreren Fällen langsamer Verbrennung, finde diese in reinem oder atmosphärischem Sauerstoffe statt, unter andern Erzeugnissen auch Wasserstoffsuperoxyd sich bilde (man sehe meine Abhandlung über die chemische Polarisation des Sauerstoffs), macht für künftige derartige Untersuchungen möglichst empfindliche und zuverlässige Reagentien auf diese merkwürdige Sauerstoffverbindung höchst wünschenswerth, vorzugsweise desshalb, weil dieselbe, wie diess aus späteren Mittheilungen erhellen wird, bisweilen nur in so kleinen Mengen sich erzeugt, dass zu ihrer Nachweisung die bisher bekannten Mittel nicht ausreichen. Ich wenigstens wüsste nicht, wie mit Hülfe derselben in Wasser, das z. B. nur $\frac{1}{200000}$ HO_2 enthielte, noch mit völliger Sicherheit dieses Superoxyd erkannt werden könnte.

Die empfindlichsten chemischen Reagentien sind bekanntlich solche, durch welche lebhafte Färbungen entweder hervorgebracht oder aufgehoben werden und über deren Auftreten oder Verschwinden das Auge sicher zu entscheiden vermag. Das Wasserstoffsuperoxyd nun ist eine Substanz, welche in kleinsten Mengen mit gewissen Materien zusammengebracht, solche Färbungen hervorruft oder vorhandene aufhebt, und welche Wirkungen entweder auf einer durch HO_2 verursachten Oxydation oder Desoxydation beruhen.

1) *Jodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung.* Meinen Erfahrungen gemäss wird durch stark mit Wasser verdünntes HO_2 entweder gar kein Jod oder solches doch nur sehr langsam aus dem Jodkalium abgeschieden, folglich auch der mit diesem Salze vermischte Stärkekleister entweder gar nicht oder doch nur sehr langsam gebläut. Ich finde aber, dass Wasser, welches nur $\frac{1}{500000}$ HO_2 enthält, wenn mit einigem dünnen Jodkaliumkleister vermischt, beim Zufügen verhältnissmässig sehr kleiner Mengen einer stark verdünnten Eisenoxydulsalzlösung sich rasch tiefblau färbt, woraus erhellt, dass durch die erwähnten Mittel auch noch viel kleinere Quantitäten Wasserstoffsuperoxyd augenfälligst und sicher sich nachweisen lassen. In der That wird Wasser mit einem Halbmilliontel Gehalt an HO_2, welches man zum Behufe der Prüfung auf dieses Superoxyd in grösserer Menge, z. B. zu 100 Grm. auf einmal anwendet, noch ziemlich stark gebläut. Diese Färbung tritt zwar bei einer so starken Verdünnung nicht mehr augenblicklich nach zugefügter Eisenoxydulsalzlösung ein, lässt jedoch nicht lange auf sich warten. Noch deutlich wahrnehmbar ist die eintretende Bläuung für das Auge selbst dann, wenn im Wasser nur ein Zweimilliontel Wasserstoffsuperoxyd sich vorfindet.

Hieraus erhellt, das Jodkaliumkleister in Verbindung mit Eisenoxydulsalzlösung ein Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd ist, welches man sich nicht empfindlicher wünschen kann; ich darf jedoch nicht unerwähnt lassen, dass zu solchen Reactionen frisch bereiteter Kleister angewendet werden muss, weil derselbe, wenn stark verdünnt, bei warmem Wetter ziemlich bald so sich verändert, dass die Stärke in Dextrin übergeht, was natürlich seiner Empfindlichkeit gegen Jod grossen Eintrag thut, wie ich mich hiervon durch mehrfache Beobachtung zur Genüge überzeugt habe. Noch muss ich hier eines andern Umstandes gedenken, welcher einen grossen Einfluss auf die Empfindlichkeit unseres Reagens ausübt: es ist die An- oder Abwesenheit selbst kleiner Mengen von Säuren in dem Wasserstoffsuperoxyde. Ich habe vorhin erwähnt, dass Wasser, welches nur $\frac{1}{500000}$ HO_2 enthält, mit einem

Jodkaliumkleister vermischt, beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung noch sofort auf das Tiefste gebläut werde. Säuert man ein solches Wasser z. B. durch Schwefelsäure auch nur sehr schwach an, so wird dasselbe, alles Uebrige sonst gleich, den Jodkaliumkleister nicht mehr oder nur äusserst schwach und langsam bläuen. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure wirkt in gleicher Weise und es ist kaum nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass besagtes HO_2 haltige Wasser, nachdem es durch ein Alkali genau neutralisirt worden, den Jodkaliumkleister wieder eben so stark wie vorhin bläuet. Gesäuertes Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd vermag unter Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes allerdings sofort zu bläuen, ob es gleich diese Reaction schwächer als die gleiche säurefreie Flüssigkeit zeigt.

2) *Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung.* Meine früheren Versuche haben dargethan, dass aus einem Gemisch der Lösung beider genannten Salze durch Wasserstoffsuperoxyd Berlinerblau gefällt wird, weil unter diesen Umständen HO_2 das Eisenoxydsalz in ein Oxydulsalz verwandelt. Da nun schon sehr kleine Mengen Berlinerblau verhältnissmässig grosse Quantitäten Wasser zu bläuen vermögen, so liess sich zum voraus erwarten, dass eine gemischte Lösung des Cyanid- und Eisenoxydsalzes ein sehr empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd sein werde und meine darüber angestellten Versuche haben diese Vermuthung auch vollkommen bestätiget.

Bei Anwendung desselben verfahre ich in folgender Weise: es wird in eine wässrige Lösung des rothen Blutlaugensalzes, welche ein Tausendstel dieses Cyanides enthält, so viel einer stark verdünnten Eisenoxydsalzlösung getröpfelt, bis die Mischung eine merklich stark gelbbraune Färbung angenommen. Vermischt man nun ein Volumen dieser Flüssigkeit mit etwa einem Volumen Wasser, welches $\frac{1}{50000}$ HO_2 enthält, so grünt sich erst das Gemisch und wird dasselbe, in Folge des sich bildenden Berlinerblau bald stark gebläut. Auf die angegebene Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel Wasserstoff-

superoxyd, ja selbst noch weniger augenfälligst nachweisen.

Auch hier muss ich bemerken, dass Wasserstoffsuperoxyd, concentrirteres und verdünnteres, durch die Anwesenheit von Schwefelsäure u. s. w. beinahe vollkommen gehemmt wird, reducirend auf das Eisenoxydsalz einzuwirken, d. h. aus unserem Doppelreagens Berlinerblau niederzuschlagen. Selbstverständlich erhält es dieses Vermögen wieder durch genaues Neutralisiren der ihm beigemischten Säure. Wahrscheinlich beruht in den beiden erwähnten Fällen dieser hemmende Einfluss der Säuren auf der wohlbekannten Wirkung derselben, die Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxydes zu erhöhen. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass stark verdünntes HO_2, falls es mittelst Jodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung oder durch ein Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung noch nachweisbar sein soll, keine Spur von freier Säure enthalten darf.

3) *Kalipermanganat.* Von dem übermangansauren Kali ist wohl bekannt, dass schon winzige Mengen desselben verhältnissmässig sehr grosse Volumina Wassers roth färben. Wasser, das z. B. ein Hunderttausendtel Permanganat enthält, ist noch merklich stark gefärbt und an Wasser mit einem Milliontel Salzgehalt vermag das Auge noch deutlich einen Stich ins Rothe wahrzunehmen. Ich habe nun vor einiger Zeit gezeigt, dass durch das Wasserstoffsuperoxyd gelöstes Kalipermanganat zerstört, d. h. aus dieser Lösung Manganoxyd gefällt, ja die Uebermangansäure selbst zu Oxydul reducirt werde, falls der besagten Salzlösung oder dem Wasserstoffsuperoxyd, und noch besser beiden etwas Schwefelsäure u. s. w. beigemischt ist. Da unter diesen Umständen ein Manganoxydulsalz gebildet wird, so besitzt desshalb HO_2 das Vermögen die angesäuerte Lösung des übermangansauren Kalis zu entfärben.

Wird zu gesäuertem Wasser mit $\frac{1}{500000}$ Gehalt an HO_2 so viel gesäuerte Permanganatlösung getröpfelt, dass das Gemisch noch deutlich geröthet erscheint, so verschwindet diese Färbung nach kurzer Zeit, und ich finde, dass Wasser, in welchem nur ein Milliontel des Superoxydes enthalten

ist, noch entfärbend auf das gelöste und angesäuerte Kalipermanganat einwirkt, obgleich nicht mehr augenblicklich. Um jedoch noch so kleine Mengen Wasserstoffsuperoxyd zu erkennen, ist es nothwendig, dass man etwas grössere Quantitäten HO_2 haltigen Wassers zur Prüfung anwende, weil begreiflicher Weise an dem grössern Volumen einer solchen Flüssigkeit noch Färbung und Entfärbung deutlich sich wahrnehmen lässt, was an dem kleinern nicht mehr möglich ist.

4) *Indigotinctur und Eisenoxydulsalzlösung.* Die stark färbende Kraft des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues kennt Jedermann und ich habe wiederholt bemerkt, dass dasselbe selbst durch concentrirteres Wasserstoffsuperoxyd nur allmählich, ungleich rascher dagegen zerstört werde, wenn man dem Gemisch etwas verdünnte Eisenoxydulsalzlösung beifügt. Wasser, welches $\frac{1}{50000}$ HO_2 enthält und durch Indigotinctur noch deutlich gebläut ist, entfärbt sich ziemlich rasch, nachdem man einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zugefügt hat und ich will beifügen, dass durch das angegebene Mittel selbst noch ein Halbmilliontel HO_2 und weniger im Wasser sich nachweisen lässt.

5) *Chromsäure.* Von der Lösung dieser Säure ist bekannt, dass sie durch Wasserstoffsuperoxyd anfänglich gebläut, letzteres aber bald in Wasser und entweichendes gewöhnliches Sauerstoffgas zersetzt wird, ohne dass die Säure selbst von ihrem Sauerstoff verlöre. Nach meinen Versuchen wird jedoch auch CrO_3 zu Chromoxyd reducirt, falls ihre Lösung und das Wasserstoffsuperoxyd Schwefelsäure u. s. w. enthält.

Wenn nun auch die oben erwähnten Reagentien gegen das Wasserstoffsuperoxyd ungleich empfindlicher als die Chromsäure sind, so ist diese doch sicherlich nach jenen das empfindlichste und lässt sich dieselbe in einer Anzahl von Fällen als solches bequem gebrauchen, wie die nachstehenden Angaben diess zeigen werden.

Nach meinen Erfahrungen wird Wasser mit $\frac{1}{10000}$ Gehalt an HO_2 durch verdünnte Chromsäure noch sehr deutlich gebläut, falls ein grösseres Volumen solchen Wassers z. B. 20 Grm. in Anwendung kommt und durch SO_3, NO_5

u. s. w. vorher etwas angesäuert worden ist. Ich muss nämlich bemerken, dass meinen Beobachtungen gemäss die Anwesenheit der genannten Säuren in HO_2haltigem Wasser die Stärke und Reinheit der durch Chromsäure hervorgebrachten blauen Färbung merklich erhöht und desshalb auch dadurch die Empfindlichkeit dieses Reagens gegen das Wasserstoffsuperoxyd gesteigert wird. Natürlich verschwindet diese Bläuung bald wieder, da unter den angegebenen Umständen die Chromsäure in Chromoxydsulfat, Nitrat u. s. w. verwandelt wird unter noch sichtlicher Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas.

Merklich empfindlicher noch wird das Reagens dadurch gemacht, dass man es in Verbindung mit reinem Aether anwendet. 5 Grm. Wasser, welches $\frac{1}{20000}$ HO_2 enthält, färben 10 Grm. Aether mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung zusammengeschüttelt, noch deutlich lasurblau.

Aus den voranstehenden Angaben geht hervor, dass wir in dem Jodkaliumkleister unter Mithülfe eines gelösten Eisenoxydulsalzes, dem Gemisch einer Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, der angesäuerten Kalipermanganatlösung und der Indigotinctur in Verbindung mit einem gelösten Eisenoxydulsalze Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd besitzen, welche alle von überaus grosser und ungefähr gleicher Empfindlichkeit sind. Sie können desshalb auch alle dazu dienen, uns die Anwesenheit verschwindend kleiner Mengen von HO_2 im Wasser eben so sicher als augenfällig nachzuweisen. Ich finde jedoch den Jodkaliumkleister und die angesäuerte Kalipermanganatlösung für den Gebrauch am Bequemsten und wende daher auch in der Regel bei meinen Untersuchungen auf HO_2 diese beiden Reagentien an. Im Falle ich mit Flüssigkeiten zu thun habe, die etwas reicher an Wasserstoffsuperoxyd sind, mache ich von der verdünnten Chromsäurelösung in Verbindung mit dem Aether Gebrauch.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass nur mit Hülfe der oben beschriebenen Reagentien es mir möglich wurde, die Thatsachen zu ermitteln, welche den Gegenstand der folgenden Mittheilung ausmachen, und von denen ich glaube,

dass sie einen nicht unwesentlichen Beitrag zur genauern Kenntniss der bei gewöhnlicher Temperatur in gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff erfolgenden langsamen Oxydation vieler Materien liefern werden.

II.

Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Zinkes, Cadmiums, Bleies und Kupfers.

In einer frühern Abhandlung ist von mir gezeigt worden, dass bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in atmosphärischem, d. h. gewöhnlichem Sauerstoff (O) neben ozonisirtem Sauerstoff ($\ominus$) gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein komme, und da wir diese Verbindung als $HO + \oplus$ betrachten dürfen, so zog ich hieraus den Schluss, dass bei der besagten Verbrennung der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde.

Von der Vermuthung ausgehend, dass auch noch bei andern langsamen, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen unorganischer Körper ein gleicher Vorgang stattfinde, richtete ich mein Augenmerk auf die oxydirbaren metallischen Elemente und stellte zunächst Versuche mit dem Zink an, einmal weil dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser in Berührung gesetzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich rasch sich oxydirt; ferner weil ich zuvor ermittelt hatte, dass selbst zertheiltes Zink verhältnissmässig langsam desoxydirend auf das Wasserstoffsuperoxyd einwirkt und gegen letzteres auch das Zinkoxyd gleichgiltig sich verhält, so dass also, ähnlich dem Phosphor und der phosphorigen Säure, auch das metallische Zink und dessen Oxyd mit HO_2 in Berührung stehen können, ohne dass dadurch diese sonst so leicht zersetzbare Verbindung augenblicklich zerstört würde. Andererseits haben meine früheren Versuche dargethan, dass der ozonisirte Sauerstoff vom zertheilten Zinke schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Oxyd gierigst aufgenommen wird.

Sollte nun der neutrale Sauerstoff unter dem gleichzeitigen Berührungseinflusse des Zinkes und Wassers eben so wie unter demjenigen des Phosphors und Wassers chemisch polarisirt werden, so müsste der in Folge hiervon auftretende negativ-active Sauerstoff sofort mit dem Metalle zu Oxyd sich verbinden und der gleichzeitig zum Vorschein kommende positiv-active Sauerstoff zunächst mit dem vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zusammentreten, ohne dass letzteres von dem noch anwesenden Metalle oder seinem Oxyde sofort wieder zerstört würde. Erhielte man also bei der gleichzeitigen Berührung des Zinkes mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser ausser dem Zinkoxyd auch noch nachweisbare Mengen von HO_2, so dürfte man nach meinem Ermessen aus einer solchen Thatsache den Schluss ziehen, dass wie durch Phosphor und Wasser, so ebenfalls durch Zink und Wasser der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt werde, wenn auch bei der langsamen Oxydation dieses Metalles kein freier ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommen sollte.

Vor der Hand mögen derartige hypothetische Ansichten manchem Chemiker noch sonderbar genug vorkommen, aber ich will es bei diesem Anlass unverholen sagen, dass sie allein es waren, welche mich veranlassten zu versuchen, ob nicht unter dem Berührungseinflusse des Zinkes aus Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff Wasserstoffsuperoxyd sich erzeugen lasse. Mag nun mit der Richtigkeit einer solchen Ansicht es sich verhalten wie da will, jedenfalls hat mich dieselbe zur Entdeckung der merkwürdigen Thatsache geführt, dass bei der langsamen, in feuchtem reinen gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff stattfindenden Oxydation nicht nur des Zinkes, sondern auch noch anderer Metalle, wirklich Wasserstoffsuperoxyd in merklicher Menge gebildet wird, wie darüber die nachstehenden Angaben auch nicht einen Schatten von Zweifel übrig lassen können.

Ich habe geglaubt, diese Bemerkungen der Angabe der von mir ermittelten neuesten Thatsachen vorausschicken zu sollen, weil ich der Meinung bin, dass die Kenntniss der Art und Weise, in der ein Forscher zur

Entdeckung einer gewöhnlichen Thatsache gelangt ist, beinahe eben so interessant sei, als diejenige des Ergebnisses der Forschung selbst, und gewiss wäre es für die Geschichte der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn die Naturforscher häufiger und genauer, als sie diess zu thun pflegen, ihre Fachgenossen mit den Wegen bekannt machten, auf welchen sie zu einer wissenschaftlich werthvollen Entdeckung geführt wurden. Freilich erfordern solche Angaben eine Offenheit, bei welcher der Ehrgeiz und die Eitelkeit nicht immer ihre Rechnung finden, weil dieselben nicht selten Bekenntnisse von Irrthümern enthalten müssen, welche bekanntlich ungern genug öffentlich abgelegt werden.

Gehen wir nun zur nähern Beschreibung der oben erwähnten Versuche und ihrer Ergebnisse über.

1) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Zinkes.* In einer litergrossen Flasche wurden 100 Grm. Zinkspähne von reinster metallischer Oberfläche und 50 Grm. destillirtes Wasser mit reinem gewöhnlichen Sauerstoff etwa 10 Minuten lang lebhaft zusammengeschüttelt, während welcher Zeit das Wasser durch das einstweilen gebildete Zinkoxyd ein milchiges Aussehen annahm. Diese Flüssigkeit vom Metall abgegossen und filtrirt brachte folgende Wirkungen hervor:

a) Etwa 5 Grm. derselben, mit einigen Tropfen frisch bereiteten verdünnten Jodkaliumkleister vermischt, färbten sich bei Zusatz eines Tropfens verdünnter Eisenvitriollösung tiefblau.

b) Das gelbbraune, aus verdünnten Lösungen des Kaliumeisencyanides und eines Eisenoxydsalzes (man sehe die voranstehende Mittheilung) bereitete Gemisch wurde beim Vermengen mit unserer Flüssigkeit anfänglich grün und bald blau in Folge der stattfindenden Ausscheidung von Berlinerblau.

c) Noch merklich stark durch Kalipermanganatlösung geröthetes und durch SO_3 etwas angesäuertes Wasser mit unserer ebenfalls schwach angesäuerten Flüssigkeit vermischt, wurde beinahe augenblicklich entfärbt in Folge

der Reduction der Uebermangansäure und Bildung eines Manganoxydulsalzes.

d) Unsere mittelst Indigotinctur noch deutlich gebläuete Flüssigkeit wurde bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich entfärbt.

e) Die Flüssigkeit nur kurze Zeit mit Platinmohr, den Superoxyden des Bleies und Mangans oder den Oxyden der edlen Metalle geschüttelt, hat vollständig die Fähigkeit verloren, die eben angegebenen oxydirenden und desoxydirenden Wirkungen hervorzubringen.

Ich will hier nicht unbemerkt lassen, dass man bei diesen Versuchen anstatt des reinen Sauerstoffes auch atmosphärische Luft anwenden kann, um die gleichen Ergebnisse zu erhalten, und füge noch bei, dass bei lebhaftem Schütteln schon nach wenigen Minuten das vom Zink abgegossene und mit Jodkaliumkleister versetzte Wasser durch einige Tropfen Eisenvitriollösung merklich stark gebläut wird.

Aus obigen Angaben allein schon geht mit Gewissheit hervor, dass unsere Flüssigkeit Wasserstoffsuperoxyd enthält: denn die unter dem Einflusse der Eisenvitriollösung bewirkte Ausscheidung von Jod aus Jodkalium (Bläuung des Jodkaliumkleisters), die Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul, die Fällung von Berlinerblau aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung, die unter dem Einflusse eines Eisenoxydulsalzes bewerkstelligte rasche Zerstörung der Indigolösung und die Aufhebung dieser oxydirenden und desoxydirenden Eigenschaften unserer Flüssigkeit durch Platinmohr, Bleisuperoxyd u. s. w. lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser HO_2 enthalten sei. Weiter unten sind aber noch einige andere Thatsachen angegeben, welche auch den Ungläubigsten überzeugen müssen, dass bei der langsamen Oxydation des Zinkes und noch anderer Metalle in feuchter Luft ziemlich namhafte Mengen Wasserstoffsuperoxydes sich bilden.

Viel rascher und bequemer lässt sich HO_2 haltiges Wasser erhalten, wenn man anstatt reinen Zinkes das

amalgamirte Metall anwendet, ein Verfahren, das ich denjenigen empfehlen möchte, welche meine Versuche wiederholen wollen, und welches ich auch desshalb hier näher beschreiben werde, weil dasselbe zu einem lehrreichen Collegienversuche sich eignet.

100 Grm. Quecksilber und eben so viel Zinkspähne werden in einem Becherglase mit schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser übergossen und durch einen Glasstab mit einander in Berührung gebracht, unter welchen Umständen sich schnell ein grobpulvriges Amalgam bildet. Nachdem das Metallgemisch mit destillirtem Wasser sorgfältigst ausgewaschen worden, bringt man dasselbe, etwas locker geschichtet, auf einen Glastrichter mit etwas enger Ausflussmündung, damit das Amalgam nicht durchfallen kann; man setzt diesen Trichter auf eine Flasche und leitet aus einem etwas höher gestellten Gefässe durch einen engen Heber einen dünnen Strahl destillirten Wassers auf das Metallgemisch so, dass letzteres nur spärlich und langsam von der Flüssigkeit bespült wird, d. h. das durchfliessende Wasser und der atmosphärische Sauerstoff gleichzeitig mit dem Amalgam in Berührung kommen. Sind auf diese Weise im Laufe einiger Minuten z. B. 300 Grm. Wasser nur einmal über das Amalgam geflossen, so wird diese Flüssigkeit schon die Eigenschaft besitzen, mit Jodkaliumkleister und Eisenoxydulsalzlösung merklich stark sich zu bläuen, wie überhaupt alle die oben erwähnten Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Lässt man das gleiche Wasser ein zweites, drittes u. s. w. Mal über das Zinkamalgam in der beschriebenen Weise fliessen, so wird selbstverständlich diese Flüssigkeit etwas reicher an Wasserstoffsuperoxyd, so dass Wasser, welches z. B. zwölf Male über das Metallgemisch geflossen, die besagten Reactionen in sehr augenfälliger Weise verursacht.

Obgleich bei dem beschriebenen Verfahren das Wasser klar abläuft, wie oft es auch über das Amalgam gegangen sein mag und letzteres sein metallisch glänzendes Aussehen längere Zeit hindurch beibehält, so bildet sich nichts desto weniger gleichzeitig mit HO_2 auch Zinkoxydhydrat, wie daraus erhellt, dass das Metallgemisch, nachdem es

einige Zeit zur Bildung von Wasserstoffsuperoxyd benutzt worden, das mit ihm geschüttelte Wasser sofort stark milchig macht, was eben von dem erwähnten Zinkoxyde herrührt. Anstatt das Wasser langsam über das Amalgam laufen zu lassen, kann man diese Flüssigkeit auch in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche mit dem Metallgemisch schütteln, und ist diess nur einige Secunden lang geschehen, so wird das so behandelte Wasser schon das Vermögen besitzen, unter der oben erwähnten Bedingung den Jodkaliumkleister tief zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes augenfälligst hervorzubringen. Noch finde ich nöthig hier zu bemerken, dass weder Wasserstoffsuperoxyd noch Zinkoxydhydrat entsteht, wie lange man auch bei vollkommenem Ausschlusse des reinen oder atmosphärischen Sauerstoffes das reine Zink oder dessen Amalgam mit destillirtem Wasser in Berührung stehen lassen mag, was da zeigt, dass an der Bildung der beiden genannten Verbindungen der freie gewöhnliche Sauerstoff einzig und allein Theil hat. Eben so wenig hat das Quecksilber als solches irgend etwas mit der Erzeugung des Wasserstoffsuperoxydes u. s. w. zu thun; denn wie lange man auch dieses Metall mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser schütteln mag, so lassen sich in letzterem doch nicht die geringsten Spuren von HO_2 nachweisen. Meinem Dafürhalten nach begünstiget das amalgamirte Zink die Erzeugung des Wasserstoffsuperoxydes einfach desshalb, weil es durch das Quecksilber stärker vertheilt ist und daher dem Sauerstoff und dem Wasser eine grössere Wirkungsoberfläche darbietet, als diess das blosse Zink zu thun vermag. Hierzu kommt noch, dass das amalgamirte Zink sehr lange eine rein metallische Oberfläche sich erhält, während das reine Zink, wenn einige Zeit mit Wasser und Sauerstoffgas geschüttelt, ein mattes Aussehen annimmt, welcher Umstand hemmend auf die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes einwirken muss, weil für dieselbe *conditio sine qua non* ist, dass metallisches Zink gleichzeitig in unmittelbarer Berührung mit Sauerstoff und Wasser stehe.

Nach dem Gesagten möchte man vielleicht geneigt

sein zu vermuthen, dass durch hinreichend langes Behandeln einer gegebenen Wassermenge mit Sauerstoff und Zink oder dessen Amalgam das Wasser gänzlich in Wasserstoffsuperoxyd verwandelt werden könnte. Sicherlich würde diess auch geschehen, falls das genannte Metall gegen das gebildete HO_2 völlig gleichgiltig sich verhielte. Dem ist aber nicht so, wie die Thatsache zeigt, dass HO_2haltiges Wasser, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft mit Zink oder seinem Amalgam in Berührung gesetzt, nach einiger Zeit seine oxydirenden und reducirenden Eigenschaften unter Bildung von Zinkoxydhydrat verliert, was beweist, dass das Metall auf Kosten des Wasserstoffsuperoxydes sich oxydirt, gerade so, wie auch die phosphorige Säure dem mit ihr vermischten HO_2 allmählich Sauerstoff entzieht und dadurch in Phosphorsäure verwandelt wird.

Dieses Verhalten des Zinkes hat zur nothwendigen Folge, dass im Laufe der Behandlung des Metalles mit Wasser und Sauerstoff zwei einander entgegengesetzte Vorgänge stattfinden: Bildung und Zerstörung von Wasserstoffsuperoxyd, und klar ist, dass in dem mit Zink und Sauerstoff geschüttelten Wasser, auch im Falle einer erfolgenden Erzeugung von HO_2 hiervon selbst nicht eine Spur sich vorfände, wenn von dieser Verbindung durch das Metall gleichzeitig wieder eben so viel zerstört als gebildet würde. Da diess aber nicht der Fall ist, d. h. beim Schütteln des Zinkes mit Wasser und Sauerstoff anfänglich wenigstens etwas mehr HO_2 erzeugt als zersetzt wird, so lässt sich dasselbe eben desshalb mit Hülfe der oben genannten so höchst empfindlichen Reagentien nachweisen und durch dieselben auch ermitteln, dass nur während einer sehr kurzen Zeit des Schüttelns der Gehalt des Wassers an HO_2 zunimmt, wie aus nachstehenden Angaben zu ersehen ist.

Nachdem in einer litergrossen Flasche 200 Grm. Zinkamalgam mit 200 Grm. Wasser und atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt worden waren, fand sich in dem abfiltrirten Wasser $\frac{1}{72000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{57000}$ —,

nach vier Minuten langem ununterbrochenen Schütteln $\frac{1}{45000}$ Wasserstoffsuperoxyd vor und nun konnte durch fortgesetztes Schütteln der Gehalt des Wassers an HO_2 nicht mehr merklich vergrössert werden.

Diese Gehalte des Wassers an HO_2 wurden in folgender einfacher Weise bestimmt. Ich stellte mir erst eine Probeflüssigkeit von bekanntem HO_2 gehalte dar z. B. von $\frac{1}{24000}$, welche durch SO_3 schwach angesäuert wurde und dann eine ebenfalls schwach angesäuerte und stark verdünnte aber noch ziemlich tief gefärbte Kalipermanganatlösung. Hierauf wurde ermittelt, wie viele Tropfen der letzteren durch ein gegebenes Volumen des verdünnten Wasserstoffsuperoxydes sich entfärben lassen und fand ich, dass z. B. 20 C.C. dieser Flüssigkeit 24 Tropfen meiner normalen Permanganatlösung zu entfärben vermochten, so hatte ich ein Maass für die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydgehaltes des mit Zink und Sauerstoffgas geschüttelten Wassers. Wurden z. B. 8 Tropfen der besagten Permanganatlösung durch 20 C.C. Wasser, das mit Zinkamalgam und atmosphärischer Luft eine Minute lang geschüttelt worden, vollständig entfärbt, so schloss ich daraus, dass die untersuchte Flüssigkeit $\frac{1}{72000}$ HO_2 enthalte, 16 entfärbte Tropfen zeigten die doppelte Menge von HO_2 an u. s. w., und ich will bei dieser Gelegenheit nicht unterlassen noch beizufügen, dass das auf seinen HO_2 gehalt zu prüfende Wasser vor seiner Vermischung mit der gesäuerten Kalipermanganatlösung immer durch SO_3 schwach angesäuert wurde, um die vollständige Reduction der Uebermangansäure zu Oxydul zu bewerkstelligen, d. h. die Ausscheidung von Manganoxyd zu verhindern und die gänzliche Entfärbung der Flüssigkeit herbeizuführen.

Wie vorhin bemerkt worden, lässt sich durch Schütteln des reinen Wassers mit Zinkamalgam und Sauerstoff eine Flüssigkeit erhalten, deren Maximumgehalt an Wasserstoffsuperoxyd nur etwa $\frac{1}{45000}$, im günstigsten Falle $\frac{1}{45000}$ beträgt, bei Anwendung eines kleinen Kunstgriffes ist es jedoch möglich an HO_2 merklich reichere Flüssigkeiten zu erhalten, und dieser Kunstgriff besteht einfach darin

anstatt des reinen HO mit Schwefel- oder Salzsäure vermischtes Wasser anzuwenden.

Wurden 200 Grm. Amalgam mit eben so viel Wasser, das 1 p.C. Schwefelsäure enthielt, in einer litergrossen Flasche mit atmosphärischem Sauerstoff eine Minute lang lebhaft zusammengeschüttelt, so enthielt die abgegossene Flüssigkeit schon $\frac{1}{300000}$ —, nach zwei Minuten langem Schütteln $\frac{1}{230000}$ —, nach vier Minuten $\frac{1}{120000}$ —, nach fünf Minuten $\frac{1}{90000}$ — und nach sechs Minuten $\frac{1}{60000}$ Wasserstoffsuperoxyd. Längeres Schütteln vermochte den Gehalt des sauren Wassers an HO_2 nicht mehr zu steigern. Aus diesen Zahlen, die freilich nur als annähernd genau zu nehmen sind, und welche bei jedem einzelnen Versuche wieder etwas anders ausfallen, ersieht man, dass bei Anwendung gesäuerten Wassers ungefähr in der gleichen Zeit Flüssigkeiten sich erhalten lassen völlig acht Mal reicher an HO_2, als diejenigen sind, welche man mit reinem Wasser gewinnen kann. Wahrscheinlich beruht dieser Einfluss der Säuren auch wieder auf ihrer bekannten Eigenschaft, den Grad der Zersetzbarkeit des Wasserstoffsuperoxydes merklich zu vermindern, welches Verhalten mich wenigstens veranlasste, bei meinen Versuchen gesäuertes Wasser statt des reinen anzuwenden in der Hoffnung, dadurch an HO_2 reichere Flüssigkeiten zu erhalten.

Wie man aus den voranstehenden Angaben ersieht, erreicht auch der Gehalt des gesäuerten und mit Zinkamalgam und Sauerstoff behandelten Wassers an HO_2 bald sein Maximum, was natürlich ebenfalls wieder seinen nächsten Grund in der Fähigkeit des amalgamirten Zinkes hat, selbst dem gesäuerten Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff zu entziehen, so dass also auch beim Schütteln des gesäuerten Wassers mit dem Metallgemisch und Sauerstoff HO_2 gleichzeitig gebildet und zerstört wird, natürlich unter Erzeugung von schwefelsaurem Zinkoxyd.

Das gesäuerte und mit dem Maximum von HO_2 beladene Wasser, ein solches also, welches $\frac{1}{10000}$ bis $\frac{1}{60000}$ Wasserstoffsuperoxydes enthält, bringt folgende Reactionen hervor.

a) Einige Tropfen verdünnter Chromsäurelösung mit etwa 5 Grm. besagter Flüssigkeit vermischt, färben letztere anfänglich noch deutlich lasurblau, welche Färbung aber unter sichtlicher Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Bildung von Chromoxydsulfat bald verschwindet, wodurch die Flüssigkeit schwach grünlich gefärbt wird. Bei Anwendung noch gröserer Volumina des sauren HO_2haltigen Wassers werden natürlich diese Erscheinungen viel augenfälliger.

b) Werden 5 Grm. solchen HO_2 haltigen Wassers und 10 Grm. reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung in einem Probegläschen einige Augenblicke zusammengeschüttelt, so erscheint der abgeschiedene Aether merklich stark lasurblau gefärbt.

c) Die gesäuerte Lösung des Kalipermanganates mit unserer Flüssigkeit vermischt, verursacht, indem sie sich augenblicklich entfärbt, eine bemerkliche Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffgases.

d) Ein Gemisch unserer Flüssigkeit mit Jodkaliumkleister wird beim Zufügen verhältnissmässig sehr kleiner Mengen von verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich ziemlich tief gebläut und noch tiefer und rascher, wenn die Säure der HO_2haltigen Flüssigkeit vorher durch ein Alkali genau neutralisirt worden.

e) Unsere Flüssigkeit durch Indigotinctur stark gebläut, entfärbt sich bei Zusatz einer Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung beinahe augenblicklich.

f) Frische Guajaktinctur mit unserer genau neutralisirten HO_2haltigen Flüssigkeit vermischt, färbt sich beim Zufügen einiger Tropfen Blutkörperchenlösung bald blau, welche Reaction bekanntlich ebenfalls dem Wasserstoffsuperoxyd zukommt, die aber säurehaltiges HO_2 nicht hervorbringt, trotz der Anwesenheit von Blutkörperchen.

Kaum wird nach den oben gemachten Angaben nöthig sein noch ausdrücklich zu bemerken, dass das gesäuerte HO_2haltige Wasser aus einem Gemisch von Kaliumeisencyanid- und Eisenoxydsalzlösung kein Berlinerblau niederschlägt, das zuvor neutralisirte diess aber that.

Die angeführten Thatsachen, denke ich, werden zur Genüge zeigen, dass beim Schütteln schwefelsäurehaltigen Wassers mit Zinkamalgam und gewöhnlichem Sauerstoff so viel Wasserstoffsuperoxyd erzeugt werden kann, dass damit die augenfälligsten und charakteristischsten Wirkungen dieser Verbindung sich hervorbringen lassen.

2) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Cadmiums.* Cadmiumspähne von reinster Oberfläche, oder noch besser das amalgamirte Metall mit reinem oder gesäuertem Wasser und gewöhnlichem reinen oder atmosphärischen Sauerstoff geschüttelt, verursachen die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, es verhält sich, bezüglich der Erzeugung dieser Verbindung, das Cadmium überhaupt ganz und gar wie das Zink, wesshalb alles, was unter dem voranstehenden §. angegeben worden ist, auch auf das Cadmium bezogen werden darf, was eine nähere Beschreibung der mit diesem Metalle von mir angestellten Versuche völlig überflüssig macht.

3) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Bleies.* Wird chemisch reines, auf Volta'schem Wege dargestelltes und fein zertheiltes Blei mit reinem gewöhnlichen oder atmosphärischen Sauerstoff und destillirtem Wasser nur kurze Zeit geschüttelt, so besitzt die vom Metall und gebildeten Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit die Fähigkeit, den damit vermischten Stärkekleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung schon ziemlich stark zu bläuen, wie auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Am bequemsten ist jedoch, sich eines flüssigen Bleiamalgams zu bedienen, von welchem 100 Grm. nur einige Secunden lang mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft oder 15 Grm. destillirten Wassers geschüttelt zu werden brauchen, damit diese Flüssigkeit die oben erwähnten Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringe. Es tritt aber auch in diesem Fall bald ein Maximum des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes ein, das etwa $\frac{1}{50000}$ des angewendeten Wassers beträgt. Die Anwesenheit von Schwefelsäure in dem Wasser steigert ebenfalls in sehr merklichem Grade die Menge des gebildeten HO_2, wie daraus erhellt, dass 50 Grm.

Wasser von 1 p.C. Schwefelsäuregehalt, drei Minuten lang mit dem Amalgam geschüttelt, durch verdünnte Chromsäurelösung schon deutlich gebläut werden und Aether mit solchem Wasser und einigen Tropfen gelöster Chromsäure geschüttelt, eine noch tiefere lasurblaue Färbung annimmt. Natürlich werden auch die übrigen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes von dem gesäuerten und mit Bleiamalgam und Sauerstoff geschüttelten Wasser in einer sehr augenfälligen Weise hervorgebracht, ich habe jedoch dasselbe nie über etwa $\frac{1}{8000}$ an HO_2gehalt bringen können. wie lange ich es auch mit dem besagten Amalgam und Sauerstoff behandeln mochte und dieses Maximum trat schon nach wenigen Minuten ein.

Kaum ist nöthig beizufügen, dass sich unter diesen Umständen neben HO_2 gleichzeitig auch Bleioxydsulfat bildet, wie bei der Behandlung des Zink- und Cadmiumamalgams Sulfate sich erzeugen.

4) *Bildung des Wasserstoffsuperoxydes unter dem Einflusse des Kupfers.* Durch Schütteln des reinen Wassers mit Kupferspähnen und gewöhnlichem Sauerstoffgas ist es mir nicht gelungen, eine Flüssigkeit zu erhalten, in der sich mit Hülfe der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsuperoxyd auch nur schwache Spuren dieser Verbindung hätten nachweisen lassen. Anders verhält sich aber die Sache bei Anwendung gesäuerten Wassers, wie nachstehende Angaben darthun werden.

Schüttelt man z. B. 100 Grm. reiner Kupferspähne mit 50 Grm. destillirten Wassers von 1 p.C. Schwefelsäuregehalt in einer litergrossen Flasche nur 4—5 Minuten lang mit atmosphärischer Luft lebhaft zusammen, so zeigt die abgegossene Flüssigkeit, mit meiner normalen Kalipermanganatlösung geprüft, schon einen HO_2gehalt von etwa $\frac{1}{10000}$, wesshalb auch die Flüssigkeit nicht nur den Jodkaliumkleister bei Zusatz verdünnter Eisenvitriollösung auf das Tiefste bläut, sondern auch durch verdünnte Chromsäurelösung eine deutlich lasurblaue Färbung annimmt, welche natürlich unter sichtlicher Entbindung von gewöhnlichem Sauerstoffgas und Bildung von Chromoxydsulfat wieder verschwindet. Selbstverständlich färbt diese

Flüssigkeit bei Zusatz einiger Tropfen Chromsäurelösung den mit ihr geschüttelten Aether stark lasurblau, wie sie überhaupt alle die das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen in augenfälligster Weise hervorbringt, so dass nicht im Mindesten daran zu zweifeln ist, dass bei der gleichzeitigen Berührung zwischen Kupfer, schwefelsäurehaltigem Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff rasch schon merkliche Mengen HO_2 entstehen, natürlich unter gleichzeitiger Bildung von Kupferoxydsulfat. Wie in den oben erwähnten Beispielen tritt auch in dem vorliegenden Falle bald ein Maximumgehalt des gesäuerten Wassers an Wasserstoffsuperoxyd ein, was selbstverständlich darin wieder seinen Grund hat, dass das metallische Kupfer desoxydirend auf HO_2 einwirkt.

Die Thatsache nun, dass das Zink, Cadmium, Blei und Kupfer den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmen, mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd sich zu verbinden, giebt der Vermuthung Raum, dass auch noch andere Metalle dieses Vermögen besitzen, und ich will jetzt schon bemerken, dass ich bereits einige Thatsachen ermittelt habe, welche eine solche Vermuthung zur Gewissheit machen. Ich behalte mir jedoch vor, die Ergebnisse meiner Versuche über diesen Gegenstand in einer späteren Abhandlung mitzutheilen. Einige Ansichten über die in feuchter atmosphärischer Luft bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden Oxydationsvorgänge überhaupt, zu welchen die oben mitgetheilten Thatsachen mich geführt haben, will ich in einem eigenen Abschnitte näher entwickeln.

III.

Ueber die langsamen Oxydationen unorganischer und organischer Körper in der atmosphärischen Luft.

Es ist eine wohl bekannte Thatsache, dass der gewöhnliche trockne Sauerstoff, wie auch die gleich beschaffene atmosphärische Luft gegen eine Reihe unorganischer und organischer Materien bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen gleichgiltig sich verhält, während unter sonst gleichen Umständen bei Anwesenheit von Wasser

die gleichen Materien sich mehr oder weniger langsam oxydiren.

Die Chemiker haben geglaubt, den die langsame Oxydation begünstigenden Einfluss des Wassers dadurch erklären zu können, dass sie sagen: diese Flüssigkeit, indem sie den Sauerstoff auflöse, beraube denselben seiner Gasform, welche sie als einen physikalischen, der chemischen Affinität entgegenwirkenden Zustand betrachten. Der heutige Stand unseres chemischen Wissens über die verschiedenen allotropen Zustände des Sauerstoffs lässt, nach meinem Dafürhalten wenigstens, eine solche Erklärung kaum mehr zu, wie ich diess auch schon verschiedene Male und erst vor Kurzem wieder in einer Mittheilung an die Academie darzuthun versucht habe. Ob der Sauerstoff chemisch thätig oder das Gegentheil sei, hängt nicht sowohl von seinen Cohärenzverhältnissen als seinen allotropen Zuständen ab, worauf diese selbst auch immer beruhen mögen. Kann dieses Element doch in einem Zustand existiren, in welchem es auf eine Reihe von Sauerstoffverbindungen als ein kräftig reducirender Körper einzuwirken vermag.

Ich will meine Ansichten über den Vorgang der langsamen Oxydation im Allgemeinen und insbesondere über die Rolle, welche das Wasser dabei spielt, an einem einzelnen Falle, den ich schon längst als typisch für alle langsamen, in feuchtem reinen oder atmosphärischen Sauerstoffe stattfindenden Oxydationen angesehen habe, im Nachstehenden zu erläutern suchen und beifügen, dass die Ergebnisse meiner neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand in meiner alten Meinung mich nicht wenig bestärkt haben. Dieser Fall ist die langsame Verbrennung des Phosphors in atmosphärischer Luft. Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass Phosphor in reinem Sauerstoffgas von gewöhnlicher Dichtigkeit und Temperatur weder im Dunkeln leuchtet, was schon früher bekannt war, noch sich oxydirt, selbst im Falle der Anwesenheit von Wasser. Ich liess einmal bei gewöhnlicher Temperatur in einer hermetisch verschlossenen und mit reinstem Sauerstoffgas gefüllten Flasche ein Stück Phosphor von

reinster Oberfläche und zur Hälfte von Wasser umspült, drei volle Monate hindurch verweilen, ohne dass sich während dieses langen Zeitraumes auch nur eine Spur von Säure gebildet hätte. Ob nun gleich unter diesen Umständen das vorhandene Wasser einigen Sauerstoff lösen musste, so vermochte dieser flüssig gewordene Sauerstoff dennoch nicht, mit dem sonst so leicht oxydirbaren Phosphor eine chemische Verbindung einzugehen, aus welcher Thatsache erhellt, dass der gewöhnliche Sauerstoff, auch wenn er durch das Wasser seiner Gasform beraubt worden ist, den Phosphor doch nicht bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren vermag und er eine andere als Cohäsionsveränderung erleiden muss, um unter den gewöhnlichen Temperaturverhältnissen zum Oxydationswerke befähigt zu werden.

Auch im verdünnten reinen und vollkommen trocknen Sauerstoffgase leuchtet der Phosphor weder, noch oxydirt er sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei Anwesenheit von Wasser treten jedoch unverweilt beide Erscheinungen auf und zwar, alles Uebrige sonst gleich (Verdünnungsgrad und Temperatur), um so lebhafter, je feuchter der verdünnte Sauerstoff ist. Dass bei diesem Leuchten und der Säuerung des Phosphors immer auch ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein komme und von demselben jene beiden Vorgänge bedingt werden, habe ich schon vor Jahren zu zeigen gesucht.

Wie in reinem verdünnten und völlig wasserfreien gewöhnlichen Sauerstoffgase, so auch in gänzlich trockenem durch Stickgas verdünnten Sauerstoff d. h. in atmosphärischer Luft verhält sich der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgiltig. Dieser Körper leuchtet darin nicht, oxydirt sich nicht, wie auch kein ozonisirter Sauerstoff zum Vorschein kommt. Die Anwesenheit geringer Mengen von Wasser bewirkt aber wie in jenem — so in diesem Falle Leuchten und Oxydation des Phosphors, wie auch das Auftreten ozonisirten Sauerstoffs, und zwar finden diese Vorgänge um so lebhafter und rascher statt, alle übrigen Umstände sonst gleich, je reichlicher das Wasser vorhanden.

Ich selbst habe bisher geglaubt, dass durch die Gegenwart des Wassers der Oxydation des Phosphors nur desshalb Vorschub geleistet werde, weil jene Flüssigkeit von diesem Körper die um ihn sich bildende Säure fortwährend entferne und dadurch zwischen demselben und dem vorhandenen Sauerstoff eine unmittelbare Berührung unterhalte, welche für die Ozonisation des Sauerstoffs und somit auch für die Oxydation des Phosphors eine unerlässliche Bedingung ist. Seit ich aber gefunden, dass bei der langsamen Verbrennung des letztgenannten Körpers nicht nur ozonisirter Sauerstoff zum Vorscheine komme, sondern gleichzeitig auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet werde und ich überdiess in neuester Zeit ermittelt habe, dass noch in anderen Fällen langsamer Oxydation, bei welchen die Anwesenheit von Wasser durchaus nothwendig ist, sich HO_2 erzeuge, so kann ich nicht umhin, bei der besagten langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter atmosphärischer Luft, dem Wasser noch eine andere als blos untergeordnete, d. h. Auflösungsrolle beizulegen.

Bekanntlich ist für mich das Wasserstoffsuperoxyd Wasser mit positiv-activem Sauerstoff chemisch vergesellschaftet, wesshalb sich auch die Verbindung mit HO und O oder $\ominus$ auf unmittelbarem Wege nicht hervorbringen lässt. Es zeigt diese Thatsache mit anderen Worten, dass das Wasser, um die gewöhnliche Sprache der Chemiker zu reden, nur Affinität zu $\oplus$, nicht aber zum neutralen oder negativ-activen Sauerstoff habe. Und eben in dieser Fähigkeit oder Neigung des Wassers mit $\oplus$ zu $HO + \oplus$ sich zu vereinigen, bin ich geneigt, den nächsten Grund zu sehen, wesshalb das Wasser auf die langsame Oxydation des Phosphors und anderer Körper: des Bleies, Cadmiums u. s. w. einen so entscheidenden Einfluss ausübt.

Aus dem gleichzeitigen Auftreten des ozonisirten Sauerstoffs und Wasserstoffsuperoxydes, welches meinen früheren Mittheilungen gemäss bei der in feuchter atmosphärischer Luft stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors wahrgenommen wird, habe ich den Schluss gezogen, dass unter dem Berührungseinflusse dieses Körpers der neutrale Sauerstoff chemisch polarisirt, in Folge

hiervon der Phosphor zunächst durch den negativ-activen Sauerstoff zu PO_2 oxydirt und das Wasser durch ⊕ in Wasserstoffsuperoxyd übergeführt werde. Wenn ich nun auch der Ansicht bin, dass bei dieser chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffs der Phosphor durch seine grosse Neigung mit ⊖ zu phosphoriger Säure sich zu verbinden, eine bedeutende Rolle spiele, so ist nach meinem Dafürhalten das Wasser seiner Fähigkeit halber, mit ⊕ sich chemisch zu vergesellschaften, nicht weniger in Betracht zu ziehen. O zwischen zwei Materien gestellt, von welchen die eine mit ⊖, die andere mit ⊕ sich zu vereinigen strebt, wird, worauf auch immer die entgegengesetzt thätigen Zustände des Sauerstoffs und das Hervorrufen dieser Gegensätze beruhen mögen, leichter chemisch polasisirt werden, als diess in dem Falle geschieht, wo nur die eine dieser Einwirkungen auf den neutralen Sauerstoff stattfindet. Man könnte vielleicht die unter dem doppelten Einflusse des Phosphors und Wassers zu Stande kommende chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs mit der Zersetzung des Wassers vergleichen, welche bewerkstelligt wird, wenn man diese Verbindung zwischen zwei Stoffe stellt, von denen der eine den Sauerstoff, der andere den Wasserstoff anzieht, während eine solche Zersetzung nicht erfolgt, falls nur einer dieser Stoffe mit dem Wasser in Berührung gesetzt wird. Freilich hinkt dieser Vergleich in so fern, als die chemische Polarisation des neutralen Sauerstoffs keine eigentliche Zersetzung, sondern nur ein Hervorrufen entgegengesetzt thätiger Zustände dieses Elementes ist, wie auch die Depolarisation, welche beim Zusammentreffen von ⊕ und ⊖ stattfindet, nicht als eine chemische Verbindung beider Sauerstoffarten im gewöhnlichen Sinne, sondern nur als eine Ausgleichung der entgegengesetzten Zustände dieses Körpers angesehen werden kann.

Wenn die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors erfolgende Bildung von phosphoriger Säure nach meinem Ermessen dem hierbei auftretenden negativ-activen Sauerstoff zunächst beizumessen ist, und das gleichzeitig gebildete Wasserstoffsuperoxyd neben der entstandenen

phosphorigen Säure zu existiren vermag, ohne dass dieselbe augenblicklich noch höher oxydirt und HO_2 zu Wasser reducirt würde, auch der Phosphor selbst mit Wasserstoffsuperoxyd in Berührung stehen kann, ohne dieses sofort zu desoxydiren, so nehmen dennoch PO_3 und P allmählich Sauerstoff aus HO_2 auf, woraus erhellt, dass auch das ⊕ dieser Verbindung zur Oxydation beider Materien beiträgt.

Was nun die langsame Oxydation des Zinkes, Cadmiums, Bleies und Kupfers betrifft, welche sie in Berührung mit unthätigem Sauerstoff und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, wobei, obigen Angaben gemäss, neben den Oxyden der genannten Metalle ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, so halte ich dafür, dass dieselbe ganz so wie die langsame Verbrennung des Phosphors zu Stande komme. Die genannten Metalle spielen gegenüber dem neutralen Sauerstoff die Rolle des Phosphors und natürlich nehme ich an, dass in diesen Fällen auch das Wasser gerade so wirke, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors. Die ersten Antheile des vorhandenen Zinks u. s. w. werden durch ⊖ oxydirt, aber auch das ⊕ des unter diesen Umständen gebildeten Wasserstoffsuperoxydes vergesellschaftet sich nach und nach mit den Metallen, so dass die Bildung ihrer Oxyde auf Rechnung beider thätigen Sauerstoffarten geschrieben werden muss.

Dürfen wir aber annehmen, dass die langsame Oxydation, welche bei Anwesenheit von Wasser der Phosphor, das Zink, Cadmium, Blei und Kupfer in gewöhnlichem Sauerstoff erleiden, trotz der verschiedenen Natur dieser Körper auf die gleiche Weise erfolge, so wird auch die Vermuthung keine allzu gewagte sein, dass für die langsame Oxydation aller unorganischen und organischen Substanzen, welche in feuchtem atmosphärischen Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, die langsame Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft der Typus sei, alle Oxydationen dieser Art somit zunächst auf einer durch die oxydirbaren Materien und das Wasser bewerkstelligten chemischen Polarisation des neutralen

Sauerstoffs beruhen, d. h. dieser Vorgang jeder Oxydation, scheinbar durch gewöhnlichen Sauerstoff verursacht, vorangehe. Mag es sich aber mit dieser Annahme verhalten wie da will, so viel ist heute schon jedenfalls gewiss, dass bei einer Anzahl solcher Oxydationen Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird, und der in dieser Verbindung enthaltene thätige Sauerstoff an dem Oxydationswerk einen wesentlichen Theil nimmt, wesshalb es für mich in hohem Grade wahrscheinlich ist, dass bei allen, durch feuchten Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen das dabei entstehende Wasserstoffsuperoxyd eine bisher noch nicht geahnte Rolle spielt, wie z. B. beim Rosten der Metalle; bei der Bereitung des Kupfervitriols mittelst Kupferspähnen, schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischer Luft; bei der Verwesung organischer Materien; beim thierischen Athmungsprocess u. s. w.

Die Aufgabe der Chemiker besteht nun vorerst darin, mit Hülfe der so empfindlichen Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxyd, welche uns jetzt zu Gebote stehen, das Auftreten dieser merkwürdigen Verbindung in möglichst vielen Fällen langsamer Oxydation nachzuweisen, und was mich selbst betrifft, so werde ich diesem in theoretischer Hinsicht so höchst wichtigen Gegenstand meine ganze Aufmerksamkeit in der nächsten Zeit zuwenden, weil ich die feste Ueberzeugung hege, dass die auf diesem Gebiete angestellten Forschungen zu Ergebnissen führen müssen in hohem Grade geeignet, den wichtigsten aller chemischen Vorgänge uns verständlicher zu machen, als er es bis jetzt gewesen ist.

XII.

Verhalten des Zinnoxyduls gegen Kupferoxyd in alkalischer Lösung.

Von

E. Lenssen.

Die Lösung des Zinnchlorürs mit Weinsteinsäure versetzt, giebt sowohl mit Aetznatron als kohlensaurem Natron eine klare alkalische Zinnoxydullösung. Die ätzend alkalische Zinnoxydullösung stellt das stärkste reducirende Agens auf nassem Wege dar, welches bis jetzt bekannt sein dürfte. Vermag dasselbe doch aus den meisten Metalllösungen die reinen Metalle auszuscheiden. — Die kohlensaure alkalische Zinnoxydullösung schlägt meistens die Suboxyde aus den Metalllösungen nieder. — Jedoch von besonderem Interesse ist das Verhalten des alkalischen Zinnoxyduls zu der alkalischen Kupferoxydlösung. Die Wechselwirkung dieser zwei Oxyde giebt nämlich unter Umständen zu dem Entstehen einer neuen Verbindung Veranlassung, welche analog constituirt ist mit derjenigen, welche H. Rose bei der Einwirkung von schwefelsaurem Eisenoxydul auf salpetersaures Silberoxyd erhielt*).

Versetzt man eine kohlensaure alkalische Zinnoxydullösung mit einer kohlensauren alkalischen Kupferoxydlösung**), so erhält man unter allen Umständen sei die Kupfer- oder die Zinnlösung überschüssig, heiss oder kalt, nach einiger Zeit einen schön gelbrothen Niederschlag, welcher immer Kupferoxydul enthält, mehr oder weniger mit den Oxyden des Zinns verbunden. — Ich hegte anfangs die Hoffnung, die Einwirkung des Zinnoxyduls auf das Kupferoxyd würde in kohlensaurer alkalischer Lösung so regelmässig vor sich gehen, dass darauf unter Zuziehung der

*) Dies. Journ. LXXI, 408.

**) Mit Hülfe von Weinsteinsäure dargestellt.

titrirten Jodlösung eine titrimetrische Bestimmung des Kupfers begründet werden könne. Jedoch liessen die in dieser Hinsicht angestellten Versuche mich erkennen, dass der entstehende Niederschlag variable Mengen von SnO und SnO_2 an sich reisst, also nie eine constante Zusammensetzung besitzt.

Versetzt man eine mit Hülfe von Weinsäure und NaO, CO_2 dargestellte, erwärmte Kupferoxydlösung in kleinen Quantitäten mit einer kohlensauren alkalischen Zinnoxydullösung, so durchläuft die Flüssigkeit langsam die blaue, grüne und gelbgrüne Farbe. Bei einer gewissen Temperatur beginnt die Ausscheidung eines gelbrothen Niederschlags aus Cu_2O und SnO_2 bestehend, welcher in der überstehenden noch Kupfer haltigen und daher blauen Flüssigkeit von schmutzig gelber Farbe erscheint. Fügt man jetzt noch mehr Zinnlösung zu, so trifft man den Punkt der Ausfällung des Kupfers mit ziemlicher Schärfe.

Versetzt man umgekehrt die erwärmte alkalische Zinnoxydullösung langsam mit alkalischer Kupferlösung, so verschwindet die blaue Farbe des CuO und macht einer gelblichen Färbung Platz. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und ein flockiger Niederschlag scheidet sich aus. Anfangs ist derselbe fleischfarben und enthält überwiegend Zinnoxydul. Mit dem ferneren Zusatz von CuO geht dessen Farbe in ein dunkles Roth über. Eine fortwährende Substitution des Zinnoxyduls durch Cu_2O findet statt, bis zuletzt der Niederschlag nur Cu_2O und SnO_2 enthält.

Ganz verschieden ist das Verhalten der Zinnoxydullösung und Kupferoxydlösung zu einander in einer ätzend alkalischen Flüssigkeit. Bringt man die Kupferoxydlösung im Ueberschuss mit der alkalischen Zinnoxydullösung zusammen, so schlägt sich nach und nach Kupferoxydul, verbunden mit mehr oder weniger Zinnsäure, nieder; auch durch Kochen der Flüssigkeit unverändert bleibend. — Wendet man hingegen das Zinnoxydul überschüssig an, so verschwindet die blaue Farbe des Kupferoxyds rasch. Man erhält eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, aus welcher nach längerem Stehen eine Ausscheidung von

Kupferoxydul beginnt. Erhitzt man diese Flüssigkeit nach und nach zum Sieden, so tritt bald die Ausscheidung eines schwarzen äusserst fein zertheilten Pulvers auf, und das schon ausgeschiedene Kupferoxydul geht sogar in diese dunkelfarbige Verbindung über. Dieselbe besteht aus Zinn, Kupfer, Sauerstoff und Wasser und zwar nach folgenden quantitativen Verhältnissen:

0,2985 Grm. der lufttrocknen Substanz mit Salpetersäure oxydirt, im Wasserbad zur Trockne gebracht, mit Wasser wieder aufgenommen, das ausgeschiedene Zinnoxyd abfiltrirt; im Filtrat das Kupferoxyd durch Aetzkali gefällt und bestimmt, gaben:

0,0644 CuO und 0,2232 SnO_2 = 17,22 p.C. Kupfer und 58,82 p.C. Zinn.

0,5935 Grm. gaben 0,1256 CuO und 0,4424 SnO_2 = 16,89 p.C. Cu und 58,54 p.C. Sn.

0,8068 Grm. in der Kugelröhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr erhitzt gaben 0,0960 Grm. Wasser = 11,89 p.C. HO.

Aus der Differenz ergiebt sich der Sauerstoffgehalt zu 12,07 p.C.

Diese Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel $Cu_2Sn_4O_6 + 5HO$.

		Berechnet.		
2Cu	63,4	16,16	17,22	16,89
4Sn	236,0	60,14	58,82	58,64
6O	48,0	12,23	—	—
5HO	45,0	11,47	11,89	—
	392,4	100,00		

Bei 100° C. getrocknet entlässt die Verbindung 2 Aeq. (4,59 p.C.) Wasser (4,73 p.C. erhalten).

Bei höherer Temperatur findet eine Zersetzung statt; unter Feuererscheinung oxydirt sich der Körper und stellt dann eine Verbindung von Zinnsäure mit Kupferoxydul dar. — Ammoniak so wie verdünnte Säuren wirken langsam zersetzend ein. Concentrirte Salzsäure zersetzt den Körper vollständig unter Abscheidung von metallischem Kupfer in Zinnchlorür, Zinnchlorid und Kupferchlorür. Die Verbindung ist, so lange sie noch feucht, tief schwarz gefärbt, nach dem Trocknen zeigt sich ein leichter Stich

ins Grüne. Die Constitution dieser Verbindung scheint mir ganz analog derjenigen zu sein, welche H. Rose für die schon erwähnte Eisensilberverbindung gefunden:

$$Cu_2O + 2SnO + Sn_2O_3 + 5 \text{ aq.}$$
$$Ag_2O + 2FeO + Fe_2O_3.$$

Eine zweite Formel, die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, ist: $Cu_2O + 3SnO + SnO_2 + 5$ aq.

Versetzt man eine kochende, ätzend alkalische Zinnoxydullösung, die nicht concentrirt ist, mit einer geringen Menge Kupferoxydlösung, so findet nach längerem Sieden die Abscheidung eines schwarzen Körpers statt, der sich in Form von Flocken ausscheidet, zugleich überziehen sich die Wandungen des Gefässes mit einem goldfarbigen, metallisch glänzenden Ueberzug.

Die schwarzen Flocken wurden abfiltrirt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Sie stellten ein schweres, schwarzes Pulver dar, was unter dem Mikroskop sich als vollkommen gleichartige Masse zeigte. Die lufttrockne Substanz enthielt kein Wasser. 0,3775 Grm. derselben gaben 0,3740 CuO und 0,0712 SnO_2 = 79,10 p.C. Cu und 14,84 p.C. Sn.

Die Formel $Cu_{10} + Sn + O_2$ entspricht 14,75 p.C. Sn und 79,25 p.C. Cu. Durch Reiben unter dem Polirstahl nimmt dieser Körper den intensivsten Goldglanz an. Durch Erhitzen an der Luft verglimmt der Körper rasch zu CuO und SnO_2.

Die obige Formel Cu_{10}, Sn, O_2 lässt keine rationelle Constitution zu; auch gelingt es nicht, die Verbindung immer von constanter Zusammensetzung darzustellen. Ein zweiter Versuch ergab mir einen Körper von 49,32 p.C. Sn und 33,19 p.C. Cu Gehalt. Derselbe zeigte unter dem Polirstahl intensiven etwas gelblichweissen Metallglanz. — Ich vermuthe daher, dass alle, auf angegebene Weise darzustellenden Verbindungen, nichts als auf *nassem Wege erhaltene Legirungen* von Kupfer und Zinn sind, gemengt mit kleinen Quantitäten von Cu_2O und SnO. Die Zinnkupferverbindung gelingt es nicht, im reinen Zustand dar-

Kupferoxydul beginnt. Erhitzt man [illegible] feinpulvrigen Zu- und nach zum Sieden, so tri[illegible] fortwährenden Oxy- eines schwarzen äusserst fei[illegible] das schon ausgeschieder diese dunkelfarbige V[illegible] aus Zinn, Kupfer, S[illegible] folgenden quantit[illegible]

0,2985 Grm[illegible] säure oxydir[illegible] Wasser wi[illegible] oxyd abf[illegible] gefällt [illegible]

58.

XIII.

Ueber die Darstellungsarten der Jodsäure.

Von

Hermann Kämmerer aus Mutterstadt in der Pfalz.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Erdmann prüfte ich in dessen Laboratorio die verschiedenen bekannten Methoden zur Darstellung der Jodsäure.

Die einfachste derselben ist die Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure.

Sie lässt sich leicht bewirken, wenn die Säure ein höheres spec. Gew. als 1,5 hat, und nicht untersalpetersäurehaltig (also keine *rothe* rauchende) ist, denn die Untersalpetersäure reducirt die in Salpetersäure gelöste Jodsäure, wovon man sich leicht durch den Versuch überzeugen kann. — Wenn man die Operation in einer Retorte ausführt, so gelingt dieselbe leicht und vollständig, so lange man mit kleinen Mengen, wie 5—10 Grm. Jod, arbeitet. Will man jedoch eine grössere Menge Jodsäure gewinnen, so geschieht es nach dieser Methode am leichtesten, wenn man sie nur in so kleinen Portionen, wie angegeben, vertheilt herstellt, weil sonst der Oxydationsprocess ein sehr langwieriger und unangenehmer wird. — Das auf diese Weise erhaltene Product ist meistens nicht ganz jodfrei und enthält überdiess beträchtliche Mengen Salpetersäure eingeschlossen, die man durch mehrmaliges Auflösen der Jodsäurekrystalle in Wasser und zur Trockne verdampfen oder durch wiederholtes Auswaschen derselben im feinpulverisirten Zustande mit absolutem Alkohol oder am besten durch Darüberleiten eines Luftstromes bei 100 — 130° C. entfernen kann. Ferner ist mit dieser Me-

h stets ein jedoch nur geringer Verlust an Jod

ı sich nun die Oxydation des Jods mittelst
als zur Darstellung grösserer Mengen von
.ıcht sehr geeignet erwiesen hatte, wurde diese
ıer von Millon*) empfohlenen Weise, welche von
.n bekannten die bequemste und am schnellsten zum Ziele führende zu sein schien, versucht. Allein bei ihrer Ausführung erleidet man eine sehr grosse Einbusse an Jod, das sich theils gasförmig als solches, trotz hohen Röhrenaufsatzes auf den weiten Kolben, in dem die Operation vorgenommen wurde, theils als Chlorjod verflüchtigte, welches sich bei diesem Processe in so namhafter Menge bildet, dass Millon ihn als einen zur Gewinnung von Chlorjod sehr geeigneten bezeichnen konnte.

Die von Grosourdy**) angegebene Art der Darstellung dagegen kann ohne allen Verlust von Jod ausgeführt werden, wenn man nur das Chlorbaryum in einer nicht allzu geringen Menge Wassers auflöst, um die sonst mögliche Bildung von Chlorjod zu verhindern. Diese Methode, von den bisher betrachteten die vollkommenste, bietet nur die eine Unannehmlichkeit dar, dass die oxydirende Einwirkung des Chlorstromes durch die Eigenschaft des fein pulverisirten Jods, sich alsbald wieder in Klümpchen zusammenzuballen, ungemein erschwert, d. h. eine ziemlich langsame wird.

Diesen Uebelstand suchte ich dadurch zu beseitigen, dass ich das Jod direct in heissem gesättigten Barytwasser löste, wobei sich sofort 5 Aeq. BaJ und 1 Aeq. $BaOJO_5$ bilden, welch letzterer auch gleich als solcher durch Abfiltriren gewonnen wird. Leitet man alsdann durch das Filtrat einen Chlorstrom, so scheidet sich anfänglich alles Jod, jedoch im *feinst* zertheilten Zustande, wieder aus, und wird in diesem, welchen man so gänzlich mühelos herstellt, sehr rasch oxydirt.

Der Vorwurf, den man allen Darstellungsarten der

*) Dics. Journ. XXXI, 449. — Gmelin, Lehrbuch I, 694.
**) Grosourdy: *Journ. de chim. med. IX, 428.* — Gmelin I, 691.

Jodsäure aus jodsaurem Baryt machen kann, dass nämlich das Product nicht rein (stets schwefelsäurehaltig) sei, und erst noch gereinigt werden müsse, trifft gleich stark die Oxydationsmethode des Jods mittelst Salpetersäure; denn das durch sie gewonnene Product muss von der eingeschlossenen Salpetersäure mit eben so vieler Mühe gereinigt werden, wie das aus jodsaurem Baryt erhaltene von der anhängenden Schwefelsäure.

Es dürfte sich somit zur Gewinnung kleinerer Mengen von Jodsäure die directe Oxydation des Jods mittelst Salpetersäure, zur Herstellung grösserer dagegen die von mir beschriebene Methode als die vortheilhaftere empfehlen. Bei Versuchen mit der letzteren erhielt ich stets die der angewandten Menge Jod entsprechende Menge JO_5 in grösster Reinheit.

Schliesslich erlaube ich mir noch darauf aufmerksam zu machen, dass die zur Darstellung des Kalisalzes der Jodsäure durch Eintragen von Jodkalium in in schmelzendes chlorsaures Kali längst als sehr praktisch erwiesene Methode*), sich wohl mit gleichem Vortheile zur Darstellung der Jodsäure selbst gebrauchen liesse. Ich stellte durch Eintragen von unreinem Jodbaryum in schmelzendes chlorsaures Kali 9 Grm. jodsauren Baryt dar.

XIV.

Neues Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure.

Die Methode, durch höhere Oxydation des Zinnchlorürs kleine Mengen Salpetersäure voluminometrisch zu ermitteln, welche schon früher von Mohr geprüft und verworfen worden, hat E. Pugh (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 35)

---

*) Gmelin II, 101. — *Journ. Pharm. XVIII, 345.* — Schw. LXV, 442.

von Neuem einer Prüfung unterworfen, um die Fehlerquellen zu finden und, wenn diese vermeidbar, die Methode zu einer brauchbaren zu gestalten.

Die Fehlerquelle selbst bei abgehaltener atmosphärischer Luft fand sich in der Bildung von Ammoniak ($\ddot{\dot{N}} + 8.SnCl, HCl = 8SnCl_2, 5\dot{H}$ und NH_3) nicht, wie Mohr vermuthet, in der Entstehung von Stickstoff oder Stickoxydul, von welchen Gasen die Kohlensäureatmosphäre keine Spur enthielt. Da nun die Kochhitze dieses nicht zu verhindern vermochte, so versuchte der Verf. es in höherer Temperatur und hierin glückte es vollständig. Das neue Verfahren besteht demnach in Folgendem:

Man bringt etwa 8 C.C. einer sauren Zinnchlorürlösung von bekanntem Zinngehalt mit 10—15 C.C. des Nitrats einschliesslich der Waschwässer in eine Glasröhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist, am andern Ende ein wenig eingezogen, um sie hier leicht zuschmelzen zu können. Die Flüssigkeit muss diese Röhre bis auf etwa 3 C.C. anfüllen und die Luft entfernt man durch ein Paar Körnchen Marmor, worauf die Röhre zugeschmolzen wird. So zugerichtet legt man sie in ein Oelbad, erhitzt einige Minuten auf 170° C. und lässt langsam abkühlen. Der Inhalt der Röhre wird dann in ein Glas entleert, mit Jodkalium und Stärkekleister versetzt und auf die bekannte Art mit einer Lösung zweifach-chromsauren Kalis austitrirt, mit welcher vorher dieselbe Zinnlösung titrirt worden.

Nach der obigen Formel werden bei der vollständigen Wechselzersetzung der Salpetersäure 8 Atome Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelt, und da auf je 3 Atome Zinnchlorür und 4 Atome Chlorwasserstoff 1 Atom zweifach-chromsaures Kali zur Bildung von 3 Atomen Zinnchlorid verbraucht wird ($3SnCl + \dot{K}\ddot{\dot{C}}r_2 + 4HCl = 3SnCl_2, \ddot{\dot{C}}r, 3\dot{H}$ und KCl), so entspricht 1 Atom $\ddot{\dot{N}}$ $\frac{8}{3}\dot{K}\ddot{\dot{C}}r_2$, d. h. 1 Gewichtseinheit zweifach-chromsaures Kali ist gleich 0,13775 Gewichtseinheiten Salpetersäure. Wenn daher x die anwesende zu ermittelnde Gewichtsmenge Salpetersäure bedeutet, a die Anzahl der Gewichtseinheiten (Grm.)

von zweifach-chromsaurem Kali, die in $b$mal Volumeinheiten (C.C.) der Lösung vorhanden sind, n die Anzahl C.C. dieser Lösung, die zur Oxydation einer bestimmten Zinnchlorürlösung erforderlich sind und n' die Anzahl C.C., welche die Oxydation einer eben solchen Menge Zinnchlorürlösung vollenden, nachdem diese Lösung zuvor mit der Salpetersäure eingeschmolzen und bis zur vollendeten Wechselwirkung erhitzt waren, so ist

$$x = 0{,}13775 \cdot \frac{a}{b}(n - n')^{*}).$$

Die Vorsichtsmaassregeln bei Anwendung dieser Methode, welche Freiheit der Säuren von Ammoniak, Salpetersäure und organischen Substanzen erfordern, ergeben sich von selbst, auch Schwefelsäure darf nicht anwesend sein, da sie schweflige Säure giebt, eben so wenig gewisse stickstoffhaltige Substanzen wie Anilin, Chinin, Cyanüre, Harnstoff u. s. w. Was die Verdünnung der Zinnchlorürlösung anlangt, welche Mohr von grossem Einfluss auf die Einwirkung des Bichromats fand, so meint der Verf. man solle jedesmal dieselbe Concentration anwenden und bei Prüfung auf nur geringe Mengen von Salpetersäure vorher die Luft austreiben. (Aber die Einwürfe gegen die Unsicherheit dieser Methode, wie sie Lenssen neuerlich urgirt hat (s. dies. Journ. LXXVIII, 204) machen die Anwendung derselben doch bedenklich. D. Red.)

*) Die Zahl 0,13775 hat der Verf. aus der Formel $\frac{\ddot{N}}{\frac{1}{2}(\dot{K}\ddot{C}r_2)}$ berechnet. Wenn man indess die Atomgewichte N = 14, O = 8, K = 47 und Cr = 26,24 zu Grunde legt, so ergiebt sich die Zahl 0,12857. Der Verf. giebt nicht an, was für Atomgewichte er seiner Berechnung zu Grunde gelegt hat. D. Red.

XV.

Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Antimonoxyd im Mineralreich.

Von der Oberfläche eines Hügels nahe bei Tambillos, östlich von Coquimbo, erhielt F. Field (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 27) ein schönes rothes Erz, welches mit Brauneisenstein und kohlensaurem Kalk innig vermengt war. Beim Nachgraben bis auf 20 Yards Tiefe fand sich dasselbe in schmalen Adern und hie und da in abgerundeten Massen und Knoten, mannigfach vermischt mit dunkel carmoisinrothem Quecksilberfahlerz, einer scharlachrothen, dichten Substanz, die aus Quecksilberoxyd, Antimonoxyd, Kupferoxyd, Schwefelantimon, Schwefelquecksilber, Eisenoxydhydrat bestand und diese waren überdeckt mit Atakamit, Malachit, Kupferlasur, schwarzem Mangan- und Kupfersilicat und Eisenoxydhydrat.

Diese auflagernden Mineralien liessen sich leicht abschlagen, aber trotz der sorgfältigen Auswahl aus einer grossen Menge Erz giebt der erdige Charakter des rothen Minerals keine hinlängliche Bürgschaft für die Formel, die aus der Analyse entwickelt ist. Es zeigte sich auch schon unter der Lupe, dass Atakamit und Malachit, aufs Innigste und mechanisch untrennbar beigemengt waren, aber sie konnten auch leicht durch verdünnte Säuren entfernt werden. Dagegen waren Eisenoxyd und Kieselerde nicht wegzuschaffen.

Warme verdünnte Salzsäure zog unter Schwefelwasserstoffentwickelung alles Kupfer und einen Theil Quecksilber und Antimon aus; starke kochende Salzsäure löste alles Kupfer und Antimon und den grössten Theil des Quecksilbers. In beiden Fällen blieb der Rückstand noch roth gefärbt. Jodkalium brachte in der salzsauren Lösung einen rothen Niederschlag von Quecksilberjodid hervor, aber kein freies Jod wurde bemerkbar. Königswasser zersetzte das Erz eben so vollständig wie Salzsäure mit chlor-

saurem Kali. Gewöhnliche Salpetersäure löste alles Kupfer, aber kein Antimon und Quecksilber.

Daraus erhellt, dass Quecksilberoxyd und Antimonoxyd in besonderer Verbindung enthalten sein müssen, während das Kupfer in oben genannter Art beigemischt ist. Daher wurde auch das Erz vor der Analyse mit verdünnter Salpetersäure von seinem Kupfergehalt befreit und es ergab in 100 Th. folgende Zusammensetzung:

	a.	b.
$\dot{H}g$	34,42	37,94
Sb	14,21	15,26
S	5,43	5,98
$\ddot{F}e$	2,68	2,94
$\dot{H}$	4,46	4,98
$\ddot{S}i$	35,50	29,78
	96,70	96,88

Zieht man Kieselerde und Eisenoxyd als zufällige Beimengungen ab, nachdem man das an 100 Fehlende als Sauerstoff ergänzt und diesen gleich zwischen Antimon und Quecksilber vertheilt hat, so ergiebt sich für das rothe Erz folgende Zusammensetzung:

	a.	b.	Mittel.
$\dot{H}g$	31,77	33,36	32,56
HgS	35,53	34,83	35,18
$\ddot{S}b$	15,61	14,92	15,27
SbS_3	16,52	16,77	16,64

und man hat dann die Wahl, dasselbe entweder als eine Verbindung von Quecksilbersulfantimonit mit antimonigsaurem Quecksilberoxyd, $\dot{H}g_3\ddot{S}b + \dot{H}g_3\ddot{S}b$, oder als die Verbindung zweier Oxysulfurete $3.(\dot{H}g_2HgS) + (2SbS_3 + \ddot{S}b)$ zu betrachten.

Obwohl dieses Erz in manchen wesentlichen Punkten von dem Ammiolit Dana's, dessen Zusammensetzung

$\ddot{\ddot{S}}b$	12,50
$\dot{H}g$	14,00
$\ddot{F}e$	22,30
$\ddot{S}i$	26,50
$\dot{H}$ und Verlust	24,70

ist, abweicht, so hält es der Verf. doch nur für eine Varietät desselben, entstanden durch Oxydation eines Quecksilberfahlerzes.

Bei Gelegenheit der Analyse des Erzes lernte der Verf. die Schwierigkeiten kennen, welche sich der Scheidung des Quecksilbers vom Antimon, namentlich bei gleichzeitiger Anwesenheit des Kupfers, entgegensetzen. Er suchte daher nach einer bessern Methode und fand sie in der Einwirkung kochender mässig starker Salzsäure, welche das Antimonsulfür völlig zersetzt, das Schwefelquecksilber aber nicht angreift. Doch muss die Operation in einem Destillirapparat geschehen, da die Salzsäuredämpfe Antimonchlorid leicht mit sich führen.

Die Angaben, dass Schwefelquecksilber gar nicht von Schwefelammonium gelöst werde, fand der Verf. nicht bestätigt, und wenn Kupfer vorhanden war, löste sich sogar viel Quecksilbersulfuret mit dem Schwefelkupfer. Schwefelnatrium löst Schwefelquecksilber leicht auf, auch wenn kein freies Alkali vorhanden ist, nur muss es im Ueberschuss da sein. Setzt man zu solch einer Lösung, die farblos ist, ein arsenigsaures oder arsensaures Alkali, so scheidet sich Schwefelquecksilber aus.

XVI.

Ueber Tagilith und Libethenit und andere Phosphate.

In der ungefähr 20 Meilen östlich von Coquimbo gelegenen Grube „Mercedes“ kommt ein beträchlicher Gang krystallisirten Apatits, eingebettet in schwarzes Eisenoxyd, vor, der Kupferkies und Magneteisensteinmassen durchsetzt. Tief unten hat nach Field (Chem. Gaz. No. 400. p. 224) der Apatit nichts Abweichendes, oben nahe der Oberfläche ist er blassgrün und enthält Kupferoxyd und Wasser.

In dieser Grube findet sich auch auf Brauneisenstein sehr schön fasriger Tagilith in reichlicher Menge. Dessen Zusammensetzung war übereinstimmend mit Hermann's Analyse (s. dies. Journ. XXXVII, 185):

$\dot{Cu}$	61,70
$\dddot{P}$	27,42
$\dot{H}$	10,25

$$\dot{Cu}_4\dddot{P} + \dot{H}_3.$$

Gleichfalls findet sich daselbst Libethenit von dunkel olivengrüner Farbe und harziger oder wachsiger Oberfläche, bestehend aus:

$\dot{Cu}$	66,42
$\dddot{P}$	29,31
$\dot{H}$	3,74

$$\dot{Cu}_4\dddot{P} + \dot{H}.$$

In einer Grube nahe bei Coquimbo fand der Verf. helltürkisblaue Krystalle von folgender Zusammensetzung in 100 Th.:

$\dot{Cu}$	20,93
$\dddot{P}$	37,69
$\dot{Ca}$	36,64
CaCl	2,33
$\dot{H}$	2,32
	99,91

Der Verf. construirt daraus die Formel $2(\dot{Cu}_6\dddot{P} + 3\dot{H}) + 10.\dot{Ca}_3\dddot{P} + CaCl$ d. h. Phosphorcalcit mit dreibasigem Kalkphosphat und Chlorcalcium. (Aber dann würde nicht alle Kalkerde für das Kalkphosphat verrechnet werden können, denn es sind ausser dem Chlorcalcium 12 Atome $\dot{Cu}$, 12 Atome $\dddot{P}$ und 31,2 Atome $\dot{Ca}$ vorhanden. D. Red.)

XVII.

Ueber organische Metallverbindungen.

Um seine früher ausgesprochenen Ansichten über die Art, wie man die Verbindungen gewisser organischer Radicale mit Metallen anzusehen habe (s. dies. Journ. LIX, 219), durch weitere Thatsachen zu stützen, hat E. Frankland die Untersuchungen über das Zinnäthyl wieder aufgenommen (Chem. Gaz. No. 401. p. 254). Wenn die Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen wirklich den Oxydationsstufen der letzteren entsprechen sollten, so musste es ausser dem Zinnäthyl, SnC_4H_5, welches dem Zinnoxydul correspondirt, auch höchst wahrscheinlich ein Zinnbiäthyl, dem Zinnoxyd entsprechend, geben. Schon früher hatte der Verf. bei der Zersetzung des Zinnäthyls in erhöhter Temperatur die Bildung einer Flüssigkeit beobachtet (s. dies. Journ. LVIII, 426), in welcher er jenes Biäthyl vermuthete. Die Schwierigkeit indess, diesen Körper auf solche Art hinlänglich rein zu erhalten, veranlasste ihn zu neuen Versuchswegen zur Darstellung desselben. Er wählte zur Zersetzung das Stannäthyljodür, $Sn(C_4H_5)J$, und liess auf dieses Zinkäthyl einwirken. Da dieser Weg zum gewünschten Ziele führte, so wurden auch eine Reihe entsprechender Zersetzungen mit andern analogen organisch metallischen Verbindungen vorgenommen.

Stannäthyljodur und *Zinkäthyl.* Ungefähr 2 Unzen krystallisirtes Stannäthyljodür wurden in einen Ueberschuss ätherischer Zinkäthyllösung allmählich eingetragen und die syrupsdicke Lösung der Destillation unterworfen. Bei 70° C. begann das Sieden, zwischen 180 und 200° ging der grösste Theil über und in der Retorte blieb Jodzink mit einer Spur Zinkäthyl. Das mit verdünnter Essigsäure gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Destillat ging zum grössten Theil bei 181° über und dieser Antheil hatte die Zusammensetzung des *Stannbiäthyls* $Sn(C_4H_5)_2$.

Dasselbe ist eine farblose Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch und etwas metallischem nicht angenehmen Geschmack, 1,187 spec. Gew. bei 23° C. und bei

— 13° noch nicht fest. Dampfdichte = 8,021 (2 Vol.). Das Stannbiäthyl siedet bei 181° C. und geht unverändert über, es brennt mit trüber dunkelblaugesäumter Flamme. Es verbindet sich nicht direct mit elektronegativen Elementen, sondern zersetzt sich damit. Jod löst sich allmählich darin auf, und wenn die Flüssigkeit destillirt wird, so geht Jodäthyl über und eine Jodverbindung von unerträglichem Geruch hinterbleibt. Dieselbe ist entweder $Sn_2(C_4H_5)_2J$, wie Cahours und Riche angeben (s. dies. Journ. LX, 358), oder $Sn_2(C_4H_5)_3J$.

Durch Wasser und kalte concentrirte Salzsäure wird das Stannbiäthyl nicht zersetzt, aber kochende Salzsäure zersetzt es unter Entwickelung von Aethylwasserstoff: $2.Sn(C_4H_5)_2$ und $HCl = C_4H_6$ und $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$.

Stannäthyljodür und *Zinkmethyl.* Wenn unter Abkühlung in ätherische Zinkmethyllösung Stannäthyljodür eingetragen und wie oben beschrieben behandelt wird, so destillirt zwischen 143 und 148° C. eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $Sn\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}$. Die Einwirkung ist also

$Sn(C_4H_5)J$ und $Zn(C_2H_3) = ZnJ$ und $Sn\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}$.

Das *Stannäthylmethylür* ist klar farblos und von dem Geruch und Geschmack des Stannäthyls. Spec. Gew. = 1,2319 bei 19° C. Siedepunkt zwischen 144 und 146° C. Bei —13° C. noch flüssig. Dampfdichte = 6,838 (Verdichtung wie beim Stannbiäthyl). Es entzündet sich leicht und verhält sich gegen negative Körper wie das Stannbiäthyl. Jod löst sich darin mit carmoisinrother Farbe und diese verschwindet nur allmählich beim Erhitzen. Ist die Einwirkung beendet, so hat man Jodmethyl und Stannbiäthyljodid: $2\left(Sn\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}\right)$ und $3J = 2.C_2H_3J$ und $Sn\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}J$.

Das *Stannbiäthyljodid* ist ein dunkel strohfarbiges öliges Liquidum von unerträglichem senfölähnlichen Geruch, spec. Gew. = 2,0329 bei 15° C., bei —13° noch nicht fest und nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Mit heisser Salzsäure zersetzt sich das Stannäthylmethylür in ein krystallisirbares Salz und ein Gasgemenge,

welches aus 81,21 p.C. Aethylwasserstoff und 18,79 p.C. Methylwasserstoff besteht.

Quecksilbermethyljodür und *Zinkäthyl*.. In der Hoffnung, auf ähnliche Art ein Quecksilberäthylmethylür zu erhalten, liess der Verf. Quecksilbermethyljodür auf Zinkäthyl einwirken. Beide wirken leicht auf einander, aber nicht wie erwartet, sondern auf folgende Art:

$Hg(C_2H_3)J$ und $2.Zn(C_4H_5) = Hg(C_4H_5)_2, ZnC_2H_3$ und ZnJ.

Quecksilberäthylchlorür und *Zinkmethyl* gaben ebenfalls nicht das gewünschte Quecksilberäthylmethylür; sie wirken sehr heftig auf einander und gaben bei der Destillation eine Flüssigkeit, die schon unter 140° C. übergeht, mit Essigsäure gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bei der Rectification zwischen 127—137° grösstentheils destillirt und aus einem Gemisch besteht, da wiederholte Destillationen des Hauptbestandtheils kein Product von constantem Siedepunkt liefern.

Ein zwischen 127 und 133° siedender Antheil gab 13,68 p.C. Kohlenstoff, ein zwischen 141 und 143° siedender 16,71 p.C. Kohlenstoff; die Formel $Hg\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}$ verlangt 14,75 p.C. Quecksilbermethyl siedet bei 96°, Quecksilberäthyl bei 159°; man dürfte daher für das Quecksilberäthylmethylür 128° Siedepunkt erwarten. Es ist möglich, dass dieses in der That sich zuerst gebildet und nachher in ein Gemenge von Quecksilberbiäthyl und Quecksilberbimethyl umgesetzt hat, wie diess aus der Gleichung anschaulich wird: $2\left(Hg\begin{cases}C_4H_5\\C_2H_3\end{cases}\right) = Hg(C_4H_5)_2 + Hg(C_2H_3)_2$.

Jodäthyl, *Jodmethyl* und *Zink*. Die Ansicht, welche der Verf. zufolge der Dampfdichte des Zinkäthyls früher ausgesprochen, dass dieser Verbindung Formel zu verdoppeln sei, würde sehr gestützt worden sein, wenn ein Zinkäthylmethylür existirte. Directe Versuche, ein solches zu erhalten durch Einwirkung von Zink auf ein Gemenge von Jodäthyl und Jodmethyl, gaben indess ein negatives Resultat.

Ueber *Darstellung des Zinkmethyls*. Die bedeutende Menge erforderlichen Zinkmethyls suchte der Verf. durch

Erhitzen einer ätherischen Lösung von Jodmethyl mit Zink in einem Kupferdigestor zu bereiten, damit die umständliche Darstellung in zugeschmolzenen Glasröhren vermieden würde. In der That ging die Einwirkung bei 100° gut vor sich und das Product hatte die freiwillige Entzündlichkeit und den Gestank des Zinkmethyls, es kochte bei 51° C., aber seine Zusammensetzung war die einer Verbindung von $2.(Zn_2(C_2H_3)_2) + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\} O_2$. Damit stimmte jedoch die Dampfdichte 3,1215 nicht überein, wenn man nicht die unwahrscheinliche Voraussetzung machen will, dass in ihr 2 Vol. Zinkmethylgas mit 1 Vol. Aethyloxydgas *ohne* Condensation vereinigt seien. Mehrfach wiederholte Versuche derselben Art mit grossen Mengen Materials führten immer zu demselben Resultat und ganz dieselbe Erscheinung zeigte sich, wenn Jodäthyl statt Jodmethyl in Anwendung kam. Daraus folgt, dass die Natur der Gefässe für die Darstellung von wesentlichem Einfluss ist; das Kupfergefäss theilt die Wärme zu schnell und gleichmässig mit, das Glasgefäss gestattet in dem herausragenden Ende eine periodische Verdichtung und daraus entstehende Circulation.

Da die Trennung des Aethyläthers vom Zinkmethyl — vorausgesetzt, es sei nur eine Mischung beider gewesen — vielleicht wegen der einander naheliegenden Siedepunkte beider Körper misslungen war, so löste der Verf. das Jodmethyl in Methyläther, der schon bei — 21° C. siedet, und versuchte so die Einwirkung des Zinks. Allein das Resultat war ganz analog. Er erhielt auch viel Zinkmethyl in einem bei 43° C. siedenden Product, sowohl wie in dem letzten Reste von 48° Siedepunkt, aber beide waren in innigster Verbindung mit Methyloxyd und zwar in derselben Aequivalenzrelation wie oben von der Aethyloxydverbindung angegeben ist: $2(Zn_2(C_2H_3)_2) + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\} O_2$.

XVIII.

Ueber Quecksilber-, Zinn- und Blei-Aethyl.

Das Verhalten dieser Radicale, deren Darstellung früher (s. dies. Journ. LXXVI, 362) beschrieben wurde, gegen Säuren ist Gegenstand einer neuen Mittheilung G. B. Buckton's (Chem. Gaz. No. 402. p. 276).

Quecksilberäthyl, $Hg(C_4H_5)$, zersetzt sich mit gelinde erwärmter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Entwickelung von Aethylwasserstoff in ein Salz des Bimercuräthyls: $4.HgC_4H_5$ und $2\dot{H}\ddot{\ddot{S}} = 2.(Hg_2C_4H_5)S_2O_8$ und $2.C_4H_6$.

In Chlorgas entzündet es sich und wird fast gänzlich zerstört. Mit wässriger Jod- oder Bromlösung zersetzt es sich ohne Gasentwickelung in Bimercurbromür oder Jodür und Jod- oder Bromäthyl: $2.HgC_4H_5$ u. $2Br = Hg_2C_4H_5Br$ u. C_4H_5Br.

Zufolge der Dampfdichte des Quecksilberäthyls und Quecksilbermethyls sollte die Formel derselben verdoppelt werden, und der Verf. unterstützt diese Annahme durch die leichte Einwirkung von Zinkäthyl auf Bimercurmethyl, wodurch aller Wahrscheinlichkeit nach ein Quecksilberäthylmethylür entstehe, welches nachher bei der Destillation sich zerlege. Indessen auch Frankland konnte nicht zu positiven Stützpunkten für diese Ansicht gelangen (s. die vorhergehende Abhandlung).

Die Elektronegativität der Alkoholradicale in den fraglichen metallischen Verbindungen (Zinkäthyl, Zinkmethyl u. s. w.) sieht der Verf. als unbestreitbar an, und um diese zu erhärten, versuchte er Quecksilberäthyl durch Natrium zu zerlegen. Bei gewöhnlicher Temperatur ging die Einwirkung nur langsam von statten und nach einigen Stunden war alle Flüssigkeit verschwunden und im Rückstand eine graue schwammige Masse. Diese entzündet sich leicht und bisweilen mit Explosion und giebt mässig erwärmt einen Strom Gas aus, der ein Gemisch von ölbildendem Gas mit Aethylwasserstoff ist.

Daraus erschliesst der Verf. den negativen Charakter des Aethyls gegen Quecksilber und verwirft Wanklyn's

Annahme, dass Quecksilber, Kupfer etc. das Aethyl im Natriumäthyl verdrängen würden. Vielleicht entsteht zuerst unter Abscheidung von Quecksilber Natriumäthyl und dieses zerlegt sich nachher in Aethylwasserstoff und Aethylen.

Zinnäthyl. Stannbiäthyl verhält sich gegen concentrirte Säuren wie das Quecksilberäthyl, indem es 1 Aeq. Aethyl abgiebt. Salzsäure macht daraus anfangs einen ölartigen Körper von stechendem Geruch und zuletzt das krystallisirte Chlorid, SnC_4H_5Cl. Leichter erhält man dieses durch Hinzutröpfeln von Stannäthyl zu Brom, welches mit Wasser übergossen ist, und Fällen der entfärbten Lösung mit Kali, wodurch Stannäthyloxyd als weisses Pulver ausgeschieden wird. Wird dieses Oxyd in Salzsäure gelöst, so erhält man das Chlorid in harten geruchlosen Krystallen. Die widersprechenden Angaben Löwig's und Frankland's über Geruchlosigkeit oder Geruch und Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Kali finden darin ihre Erklärung, dass das Oxyd des öligen Chlorids sich in Kali löst und starken Geruch besitzt, und dass nicht selten bei gewisser Darstellungsweise diese Producte eine Verunreinigung des Zinnäthylchlorids ausmachen. Das Zinnäthyloxyd ist nicht löslich in Kali und kann daher leicht von dem andern Oxyd getrennt werden. Destillirt man nämlich die alkalische Lösung, so geht das stechend riechende Oxyd mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich als Oel an. Es ist nur wenig in Wasser löslich, von stark alkalischer Reaction und wenn es ganz wasserfrei ist krystallinisch.

Die Salze, welche dieses Oxyd mit Säuren bildet, besitzen alle einen mehr oder weniger stechenden Geruch. Das chlor- und jodwasserstoffsaure sind unkrystallisirbar und unlöslich in Wasser. Das schwefelsaure bildet schöne farblose Krystalle $(Sn_2(C_4H_5)_3O)\ddot{S}$ und ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem.

Man kann nun entweder die in diesen Salzen enthaltene Base als ein besonderes Radical betrachten, Bistanntriäthyl, oder die Salze als Doppelverbindungen ansehen, entweder von Stannbiäthyl mit einem Salz des Zinnäthyls:

$Sn(C_4H_5)_2 + (Sn(C_4H_5)O)\ddot{S}$, oder von Stannbiäthyl mit einem unorganischen Zinnsalz: $3.(Sn(C_4H_5)_2) + SnCl_2$. Die Versuche beweisen, dass die erstern Körper sich zwar mischen, aber nicht verbinden; dagegen entwickeln die letzteren Körper bei ihrer Vermischung bedeutende Wärme und zwar entsteht bei Zusatz von Zinnchlorid zu Stannbiäthyl ein ölartiger Körper, der jene Verbindung ist und sich mit Kali leicht in das entsprechende Kaliumsalz umsetzt. Die correspondirende Jodverbindung mag oft unter den Producten der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl anzutreffen sein, wie sich aus Riche-Cahour's Beschreibung vermuthen lässt.

Diese Salze sind demnach identisch mit Löwig's Methstannäthylverbindungen und gehen durch Einwirkung von Zinkäthyl schliesslich in Stannbiäthylverbindungen über. Ihre Anwesenheit in Löwig's Versuchen ist auch leicht erklärlich, wenn man nur eine vollständige Reduction der Jodide durch das Zinnnatrium annimmt.

Das Verhalten des Zinkäthyls zum Zinnchlorid wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$2.ZnC_4H_5$ und $SnCl_2 = Sn(C_4H_5)_2$ und $2ZnCl$

$3.ZnC_4H_5$ und $2SnCl_2 = Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ und $3ZnCl$

ZnC_4H_5 und $SnCl_2 = Sn(C_4H_5)Cl$ und $ZnCl$

und das Zinnchlorür wird so zersetzt: $2.ZnC_4H_5$ und $SnCl = (SnC_4H_5 + ZnC_4H_5)$ und ZnCl. Man kann hierbei das mit dem Stannäthyl verbundene Zinkäthyl weder durch Wasserzusatz noch durch Destillation trennen, in beiden Fällen scheidet sich Zinn aus: $2.SnC_4H_5 = Sn(C_4H_5)_2$ und Sn.

Bleiäthyl konnte nach den früheren Versuchen des Verf. nicht rein erhalten werden, da es sich so leicht zerlegte; aber man vermeidet diess, wenn dasselbe im Vacuo oder unter vermindertem Atmosphärendruck destillirt wird. Bei 7,5 Zoll Quecksilberdruck destillirt das Bleiäthyl bei 152° C., während das Barometer auf 30,5 Zoll steht; bei gewöhnlichem Atmosphärendruck scheint der Siedepunkt wenig unter 200° zu liegen.

Die Analyse ergab als Zusammensetzung $Pb(C_4H_5)_2$, also Bleibiäthyl.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,62 spec. Gew. brennt mit orangefarbiger blassgrün gesäumter Flamme und entwickelt dabei Bleioxyd. Das einzige daraus dargestellte Salz scheint nach dem Typus der Sesquioxyde gebildet zu sein.

Leitet man Chlorwasserstoff über diess Radical, so zersetzt es sich in Aethylwasserstoff und das Chlorid des Bibleitriäthyls $2.Pb(C_4H_5)_2$ und $HCl = Pb_2(C_4H_5)_3Cl$ und C_4H_6. Dieses Chlorid ist in schönen Nadeln krystallisirt, schmilzt leicht und fängt dann Feuer.

Das ihm entsprechende Oxyd bildet sich durch Zersetzung des Chlorids mit Silberoxyd oder Kali und ist ein bei gelinder Wärme schmelzender krystallinischer Körper. Mit Schwefelsäure bildet es asbestähnliche Nadeln $Pb_2(C_4H_5)_3O\ddot{S}$. Alle diese Salze sind flüchtig und ihre Dämpfe reizen heftig Augen und Schlund.

XIX.

Ueber Diphosphoniumverbindungen.

Bei der Einwirkung des Aethylenbromids auf Triäthylphosphin hatte A. W. Hofmann ausser den schon früher beschriebenen Verbindungen (s. dies. Journ. LXXVII, 312) die Bildung noch eines vierten Bromids bemerkt, dessen Isolirung jedoch auf keine Weise damals gelingen wollte. Neuerdings ist es aber durch eine Modification der Versuche geglückt (Chem. Gaz. No. 400. p. 234), die darin enthaltene Base als eine Jodverbindung abzuscheiden und sie ist der Repräsentant einer neuen Reihe phosphorhaltiger Basen, welche unter den Polyammoniaken den Diammoniumverbindungen entspricht. Der Verf. nennt sie desshalb „*Diphosphonium*“. Ihre Darstellung ist folgende:

Wird überschüssiges Triäthylphosphin mit Bromäthylen behandelt und das Product der Einwirkung durch Silberoxyd zersetzt, so bilden sich bromfreie Basen: Triäthyl-

vinylphosphoniumoxyd, Triäthylphosphoniumoxyd und Triäthylphosphinbioxyd. Sättigt man diese mit Jodwasserstoffsäure ab, so entstehen correspondirende Jodide und diese lassen sich leicht durch Krystallisation trennen. Zuerst nämlich scheiden sich aus der heissen wässrigen Lösung lange weisse Nadeln einer Verbindung aus, welche als einfachste Formel $C_{14}H_{17}PJ$ besitzt; indessen leiten alle Umstände darauf, dass die richtige Formel aus dem Doppelten jener besteht, also aus

$$C_{28}H_{34}P_2J_2$$

und ihre Entstehung erklärt sich leicht durch die einfache Association von 2 Aeq. Triäthylphosphin mit 1 Aeq. Aethylenbromid oder Aethylenjodid: $2.C_{12}H_{15}P + C_4H_4Br_2 = C_{28}H_{34}P_2Br_2$. Man kann sich demnach vorstellen, dass das Molekül Aethylenbromid (entsprechend 2 Molekülen Bromwasserstoff) 2 Moleküle Triäthylphosphin (entsprechend 2 Molekülen Ammoniak) fixirt und daraus das neue Salz entsteht, welches 2 Molekülen Salmiak oder dem Diammoniumbichlorid entspricht.

$$N_2\begin{Bmatrix}H_2\\H_2\\H_2\\H_2\end{Bmatrix}Cl_2 \qquad P_2\begin{Bmatrix}(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\(C_4H_5)_2\\C_4H_4\end{Bmatrix}Br_2.$$

Der wissenschaftliche Name für diese Verbindung würde Hexäthyläthylenphosphoniumbromid sein.

Es lässt sich die obige Formel zertheilen in gleiche Atome Triäthylphosphoniumbromid, $(C_4H_5)_3HPBr$, und Triäthylvinylphosphoniumbromid, $(C_4H_5)_3(C_4H_3)PBr$; aber man darf die obige Verbindung nicht als so constituirt ansehen, denn eine Zerspaltung derselben in diese beiden Bromide gelingt nicht.

Das oben erwähnte Jodid lässt sich leicht in das Chlorid und dieses in eine Platinverbindung überführen, die aus heisser concentrirter Salzsäure in schönen gelben Nadeln, $C_{28}H_{34}P_2Cl_2 + 2.PtCl_2$, krystallisirt.

Das Goldsalz ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag $C_{28}H_{34}P_2Cl_2 + 2.AuCl_3$, der sich in siedendem Wasser etwas zersetzt.

Alle Diphosphoniumverbindungen, die untersucht wur-

den, sind verhältnissmässig sehr beständig und können bis 250° ohne Zersetzung erhitzt werden. Selbst das Bioxyd, $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_6(C_4H_4)P_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4$, welches durch Behandlung des Bromids oder Jodids mit Silberoxyd leicht darstellbar ist, zeigt eine analoge Beständigkeit. Es ist stark alkalisch, fällt die Metalloxyde wie Kali und zieht sehr leicht Kohlensäure an. Erst in hoher Temperatur zerlegt es sich und zwar nicht, wie der Verf. hoffte, in Glykol und Triäthylphosphin, sondern Triäthylphosphinbioxyd und ein Gas (Aethylwasserstoff?). Wahrscheinlich ist hierbei die Reaction folgende:

$$\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_6C_4H_4P_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4 = 2.(C_4H_5)_3PO_2 \text{ und } C_4H_6.$$

XX.

Ueber Bibromessigsäure.

Die Bromessigsäure, deren hauptsächlichste Verbindungen früher beschrieben sind (s. dies. Journ. LXXVIII, 354) haben H. Perkin und B. F. Duppa zum Gegenstand ihrer Untersuchungen gemacht (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XII*, 1) und daraus zunächst die Bibromessigsäure dargestellt.

Diese Säure erhält man durch fernere Einwirkung des Broms auf die rohe Bromessigsäure von 200° C. Siedepunkt in einem Digestionsapparat, welcher vermittelst des angebrachten Kühlers den verdichtbaren Producten in den Kolben zurückzufliessen gestattet und dem Bromwasserstoffgas Ausgang zu Verdichtungsapparaten gewährt. Ein Tropfapparat giebt von Zeit zu Zeit kleine Quantitäten Brom in die kochende Säure und die schnellere Einwirkung wird durch Aussetzen des Apparats in directes Sonnenlicht unterstützt. Wenn das zugelassene Brom nicht mehr verschwindet, ist die Operation beendet und die Flüssigkeit hat dann ein so hohes spec. Gew. bekommen,

dass Stückchen Porcellan auf ihrer Oberfläche schwimmen. Man destillirt schliesslich dieselbe in einer Retorte, wobei der grösste Theil zwischen 225—230° C. übergeht, und leitet so lange einen Kohlensäurestrom durch das Destillat, bis salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag von Bromsilber mehr erzeugt.

Die so bereitete Säure enthält indessen noch eine fremde ölige Beimischung von dem Geruch des Bromäthylens und wird von dieser durch Vermischen mit Wasser und gelindes Erhitzen befreit.

Eigenschaften der Bibromessigsäure. In der Regel ist sie eine dicke farblose Flüssigkeit von 2,25 spec. Gew., die heftig die Haut angreift, indem sie schmerzhafte Pusteln erzeugt, unter Kälteentwickelung sehr leicht in Wasser, auch in Alkohol und Aether löslich, mit Zink Wasserstoff entwickelnd. Bei jeder Destillation zersetzt sich ein Theil und es entweichen Bromwasserstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd und die vorher erwähnte ölige Flüssigkeit. Einmal in kaltem Wetter wurde sie in glänzenden schönen Nadeln erhalten, bisweilen erstarrt sie nach langer Aufbewahrung plötzlich.

Salze der Säure.

Das *Ammoniaksalz* erhält man durch Absättigung mit *verdünntem* Ammoniak, freiwilliges Verdampfen oder über Schwefelsäure in glänzenden langen Blättern. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und zersetzt sich nicht, wenn kein freies Ammoniak zugegen ist, es besteht dann aus $\dot{N}H_4C_4\overset{H}{\underset{Br_2}{}}O_3$.

Das *Kalisalz* schiesst in langen und glänzenden Krystallen an, enthält Krystallwasser, ist sehr löslich in Alkohol und Wasser, aber nicht deliquescent.

Das *Bleisalz* trocknet zu einer zähen gummiähnlichen Masse ein, die in überschüssigem Wasser wie ein schweres Oel fliesst. Es ist sehr löslich und entsteht durch Behandlung der Bibromessigsäure mit kohlensaurem oder essigsaurem Bleioxyd.

Das *Silbersalz*, erhalten durch Absättigung der Säure mit kohlensaurem Silberoxyd, krystallisirt in kleinen Na-

deln und zersetzt sich leicht in Bromglykolsäure und Bromsilber ($\dot{A}gC_4\overset{H}{Br_2}O_3 + 2\dot{H} = AgBr + \left.\begin{matrix}C_4HBrO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$). Es besteht aus $\dot{A}gC_4\overset{H}{Br_2}O_3$.

Das bromglykolsaure Silberoxyd zersetzt sich in siedendem Wasser in Bromsilber und eine neue Säure $C_4H_4O_8$: $\dot{A}gC_4H_2Br_2O_5 + 2\dot{H} = AgBr$ und $\left.\begin{matrix}C_4HO_2\\H_3\end{matrix}\right\}O_6$.

Das *Quecksilberoxydulsalz*, welches man durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu Bibromessigsäure erhält, gleicht dem Silbersalz und zersetzt sich auch so leicht wie dieses.

Bibromessigsaures Aethyloxyd bildet sich, wenn die Säure mit Alkohol in zugeschmolzenem Gefäss längere Zeit bei 100° C. erhalten wird, und scheidet sich bei Wasserzusatz als schweres Oel aus, welches man mit Wasser wäscht und im Vacuo trocknet. Dieser Aether gleicht dem bromessigsauren, ist aber nicht so leicht flüchtig und zersetzt sich bei der Destillation. Die Analyse ergab in 100 Th.:

		Berechnet.
C	19,43	19,51
H	2,33	2,50

Bemerkenswerth ist die Einwirkung des Chlorcalciums auf diesen Aether, indem er nämlich aufschwillt und in eine fasrige Substanz sich umwandelt.

Der *Amyläther* der Bibromessigsäure ähnelt dem der Bromessigsäure, ist aber weniger flüchtig und nicht unzersetzt destillirbar.

Obwohl diese Aetherarten nicht ganz rein erhalten wurden, sind sie es doch ohne Zweifel, da sie mit Ammoniak *Bibromacetamid* lieferten, $\left.\begin{matrix}C_4HBr_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$, dessen Analyse ergab:

			Berechnet.
C	11,53		11,06
H	1,49		1,38
Br	73,97		73,74
N		6,55	6,45
O			7,37

XXI.

Ueber eine zweite fluorescirende Substanz in der Rosskastanienrinde, das Paviin.

Bei der Untersuchung verschiedener Rinden der *Genera Aesculus* und *Pavia* stiess G. Stokes (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. XI*, 17) auf eine fluorescirende Verbindung neben dem Aesculin, die ebenfalls krystallisirbar ist und vom Verf. *Paviin* genannt wird.

Während die Farbe des fluorescirenden Lichts in dem Genus *Aesculus* in der Regel blau ist, zeigt sie sich im Genus *Pavia* blaugrün und daraus schloss der Verf., dass wenigstens zwei oder mehr fluorescirende Substanzen vorhanden seien. Wenn ein frischer Schnitt junger Sprösslinge verschiedener Bäume dieses Geschlechts unter einem dunkelvioletten Glas besehen wird, so giebt der Saft, welcher aus Rinde oder Mark ausfliesst, ein verschieden gefärbtes fluorescirendes Licht aus.

Lässt man Aether mit Rosskastanienrinde stehen und allmählich verdunsten, so findet man zuletzt zarte strahlige Krystalle, die in Wasser gelöst sehr stark fluoresciren, aber mit bläulich grünem Licht, nicht wie Aesculin mit himmelblauem. Der Aufguss von Rosskastanienrinde fluorescirt mit einer Farbe, die zwischen beiden liegt, aber näher an der des Aesculins. Wahrscheinlich verdankt der Saft beider Geschlechter seine Fluorescenz der gleichzeitigen Anwesenheit des Aesculins und Paviins, von denen ersteres im Geschlecht *Aesculus*, letzteres im Geschlecht *Pavia* vorherrscht. Beide Substanzen sind sich in ihren Eigenschaften sehr ähnlich, unterscheiden sich aber am besten durch die verschiedene Fluorescenzfarbe. Beide werden ihrer ätherischen Lösung durch Wasser entzogen, aber das Paviin scheint viel löslicher in Aether als Aesculin, und verbindet sich leichter als letzteres mit Bleioxyd.

Wird ein Decoct von Rosskastanienrinde mit Eisenchlorid oder Thonerdesalz und Ammoniak und das ammoniakalische Filtrat partiell mit sehr verdünnter Bleizucker-

lösung gefällt, der Niederschlag in der Flüssigkeit durch Essigsäure wieder gelöst, dann wieder durch Ammoniak gefällt, so ist das fluorescirende Filtrat tiefer blau als die ursprüngliche Lösung, während die mit Bleioxyd verbundenen fluorescirenden Substanzen in alkalischer Lösung ein mehr grünliches Licht zeigen. Man erhält diese alkalische Lösung leicht mit Hülfe eines zweifach-kohlensauren Alkalis, wodurch das Bleisalz zersetzt wird. Wiederholt man den Process mit dem Filtrat vom ersten Niederschlag, so kann man eine Lösung erhalten, die als Musterfarbe der Aesculin-Fluorescenz betrachtet werden darf. Dagegen liefert die Musterfarbe für das Paviin ein Decoct der Eschenrinde, welches mit viel Thonerdesalz und Ammoniak gefällt und vom Niederschlag abfiltrirt ist.

Man darf nicht vergessen, dass die charakteristische Farbe der Fluorescenz nur diejenige ist, welche direct aus der Lösung ins Auge tritt; auch sollte die Lösung im durchfallenden Licht völlig farblos sein, damit keine Täuschung eintritt. Inzwischen kann man sich in einigen Fällen der Färbung wohl helfen, namentlich in den Abkochungen der Rosskastanienrinde auf folgende Art:

In die stark verdünnte Flüssigkeit lässt man durch eine Linse einen Sonnenstrahl fallen, so dass die Flüssigkeit zwischen dem Auge nur eine dünne Schicht ausmacht. Ist diese nahezu farblos, so wird die Fluorescenzfarbe nicht wesentlich verändert. Dazu gehört aber Sonnenlicht. Mit blossem Tageslicht stellt man die Beobachtung folgendermaassen an.

Die ziemlich concentrirte Lösung wird in ein Reagensglas gegossen, welches man vertical in ein auf dem Boden geschwärztes und mit Wasser gefülltes Glas ans Fenster stellt. Die Fluorescenz beobachtet man von oben an der Aussenfläche des Reagensglases. Da der grösste Theil des fluorescirenden Lichts von einer sehr dünnen Schicht nächst der Oberfläche, durch welche das Licht eintritt, kommt, so durchlaufen die fluorescirenden Strahlen, ehe sie ins Auge treten, nur eine ganz dünne Schicht der gefärbten Lösung und das Wasser gestattet das Entschlüpfen derjenigen fluorescirenden Strahlen, die sonst an der

äussern Fläche der Reagensgläser innerlich reflectirt sein würden. Am besten ist es, die fluorescirende Flüssigkeit, z. B. Aesculin, durch eine indifferente Substanz, z. B. durch Kaliumeisencyanid, gelblich zu färben. Wählt man Kaliumeisencyanür, so wird das fluorescirende Licht bedeutend geschwächt, weil dann die Absorption mehr die activen (fluororogenischen) Strahlen trifft. Aehnliche Erscheinungen können auch andere Substanzen in der unreinen Lösung hervorbringen, und man darf aus der Schwäche der Fluorescenz nicht auf Armuth an fluorescirender Substanz schliessen.

Im Allgemeinen überwiegt das Aesculin in der Rosskastanienrinde so sehr das Paviin, dass man leicht reines Aesculin bekommt und das Paviin in der Mutterlauge bleibt. Aber die Verschiedenheit in der Analyse mancher Sorten Aesculins mag in der Verunreinigung mit Paviin ihren Grund haben. Will man reines Paviin haben, so muss man Pavia-Rinde ausziehen. Ob dieses reichlich vorhanden sei, erkennt man daran, dass das Decoct ebenso fluorescirt wie das der Eschenrinde.

Ob das Fraxin des Fürsten Salm-Horstmar, welches vom Paviin nicht zu unterscheiden ist, mit letzterem identisch sei, ist fraglich. Zwar soll Fraxin in Aether unlöslich sein, aber der Verf. fand, dass es sich doch in solcher Menge löst, um den Aether fluorescirend zu machen.

XXII.

Notizen.

1) *Ueber die Reinigung der Platintiegel und das Verhalten derselben in der Gasflamme.*

Berzelius theilt in seinem Lehrbuche, 4. Aufl. 1841, Einiges über Behandlung und Reinigung der Platintiegel mit, was bei den meisten Chemikern, sehr mit Unrecht,

keine Beachtung gefunden hat. Insbesondere gilt diess von folgender Stelle p. 516:

„Manche Substanzen lassen auf der Oberfläche von Platin Flecken zurück, die schwierig abzuwaschen sind. Von diesen reinigt man die Tiegel sehr leicht durch Scheuern mit Seesand (Ballastsand), dessen Körner alle rund sind, und den man zur Entfernung aller grösseren Körner zuvor durch ein Haarsieb gesiebt hat. Das Scheuern verrichtet man mit ein wenig Wasser und mit dem Zeigefinger auf die Weise, dass die Körner beständig in rollende Bewegung kommen. Hierdurch wird das Metall blank und polirt und dabei nur sehr unbedeutend abgenutzt. — Es ist von grosser Wichtigkeit, die Oberfläche der Tiegel stets polirt zu erhalten, weil sie alsdann nur wenig von solchen Substanzen angegriffen werden, die sie sonst schnell genug angreifen würden; und wenn ein Tiegel einmal angegriffen ist, lässt sich nach Ausziehung der fremden Substanzen mit Säuern, fast nichts mehr darin glühen, ohne ihn noch weiter anzugreifen, wenn nicht zuvor die innere poröse Oberfläche vorsichtig gehämmert und dann polirt worden ist. — Bekommt Platin Flecken, die nicht ohne zu grosse Abnutzung mit Sand wegzubringen sind, so schmilzt man darin entweder saures schwefelsaures Kali bei Glühhitze und mit aufliegendem Deckel, oder besser etwas Borax zu Glas, wodurch die Oberfläche stets wieder rein und metallisch wird, und worauf man sie durch Scheuern mit Sand wieder polirt. Die Abnutzung bei diesen Scheuern ist so gering, dass die auf diese Weise gereinigten Tiegel noch nach 20jährigem Gebrauche in vollkommen gutem Zustand sind."

In meinem Laboratorio ist der Seesand zum Reinigen der Platintiegel in der Weise im Gebrauch, dass *nach jedesmaligem Gebrauche* das Abputzen mit Seesand erfolgt. Zu diesem Zwecke sind Schaalen mit nassem Sande beständig zur Hand, deren sich die Prakticanten zu bedienen haben, ehe sie das Gefäss zurückgeben. Das Abpoliren ist in wenigen Minuten geschehen, während, wenn der Tiegel öfter benutzt worden ist, ohne ihn zu poliren, es schwer hält, die Politur wieder herzustellen. Die Tiegel im hie-

sigen Laboratorio haben in Folge dieser Behandlung beständig die Farbe und Politur neuer Tiegel, während ich in vielen Laboratorien, in welchen der Seesand nicht eingeführt ist, dieselben grau, matt und rissig gefunden habe. Ich habe es für nützlich gehalten an Berzelius' von der Erfahrung so wohl bewährte Behandlungsweise der Platingefässe besonders jetzt zu erinnern, wo die immer allgemeiner werdende Benutzung des Gases in den Laboratorien es doppelt nöthig macht, die Platingefässe sorgfältig zu behandeln, wenn nicht die starke Hitze der Gasflammen dieselben sehr bald zerstören soll. Ueberall wo Gasheizung in den Laboratorien eingeführt ist, hört man die Klage, dass die Gasflammen das Platin verderben; die Platintiegel überziehen sich beim Glühen in der Gasflamme, bei Anwendung einer Bunsen'schen Lampe, mit einem grauen Häutchen, besonders wenn sie von dem inneren Flammenkegel getroffen werden. Diess geschieht um so leichter, je stärker der Druck ist, unter welchem das Gas ausströmt. Im hiesigen Laboratorio strömt das Gas unter 4—5 Zoll Druck aus; hierbei ist die Wirkung der Gasflammen eine überaus kräftige und ich empfehle den gleichen Druck überall in den Laboratorien anzuwenden, was leicht durch Anbringung eines kleinen Gasometers möglich ist, durch welches das Laboratorium sich unabhängig machen kann von dem geringeren Drucke im städtischen Röhrensystem und den darin herrschenden Schwankungen. Bringt man in eine so kräftige Gasflamme einen Platin tiegel, so sieht man, dass der innere Flammenkegel sofort einen matten Ring auf dem blanken Metalle erzeugt, welcher besonders während des Glühens sichtbar ist. Dieser verbreitert sich immer mehr und nach längerem Glühen findet man den ganzen Boden grau und matt. Ich habe lange nach der Ursache dieser Erscheinung gesucht. Die Ursache ist weder Schwefel, wie Einige glauben, noch ein von Aschenbestandtheilen gebildeter Ueberzug, sondern einfach eine oberflächliche Auflockerung des Gefüges des Platins in Folge der starken Hitze, daher sie zunächst an der heissesten Stelle der Flamme eintritt. Ich habe darüber bei Gelegenheit eines Besuchs des Herrn Prof. Pettenn-

kofer aus München, welcher die wahre Ursache richtig vermuthete, einige Versuche angestellt, welche keinen Zweifel daran übrig lassen, dass die Erscheinung durch eine Molekularveränderung der Oberfläche begründet ist.

Glüht man einen gewogenen blanken Tiegel längere Zeit über der Lampe, indem man von Zeit zu Zeit seine Lage gegen die Flamme ändert, um einem möglichst grossen Theile der Oberfläche den grauen Ueberzug zu geben, und bestimmt dann das Gewicht aufs Neue, so findet man dasselbe nicht vermehrt. Weder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, noch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron lässt sich der graue Ueberzug beseitigen. Er verschwindet aber, wenn man den Tiegel mit Seesand polirt und hierbei vermindert sich das Gewicht des Tiegels nur höchst unbedeutend; bei einen 25 Grm. wiegenden Tiegel betrug die Abnutzung kaum $\frac{1}{2}$ Milligrm. Betrachtet man die grauen Flecken des Tiegels unter dem Mikroskope, so zeigt sich deutlich, dass das Metall eine rauhe, fast warzige Oberfläche erhalten hat, die in dem Maasse sich verliert als man mit Seesand polirt. Platindrähte, die man anhaltend in der Gasflamme glüht, z. B. die Triangel, auf welche man die Tiegel zu setzen pflegt, werden bekanntlich grau und spröde. Unter dem Mikroskope zeigen sie eine Menge feiner der Länge nach laufender Risse, sie lockern sich auf, bis sie, wenn die anfangs oberflächliche Veränderung tiefer eingedrungen ist, zerbrechen. Reibt man solchen Draht anhaltend und stark mit Seesand, so verschwinden die Risse, der Draht wird blank und glatt, indem die Sandkörner hier wie bei den Tiegeln als rotirende Polirstähle wirken, die dem Metalle seinen Zusammenhang wieder geben und dabei nur wenig Substanz abreiben. Am schönsten sieht man die auflockernde Wirkung der Glühhitze auf Metalle beim Glühen von Silber in der Gasflamme. Ein starkes polirtes Silberblech wird sofort in der Gasflamme matt weiss. Unter dem Mikroskope erscheint das Metall warzig aufgetrieben; da wo der Umfang der innern Flamme gewirkt hat, ist die warzige Beschaffenheit schon dem blosen Auge sichtbar. Ein Strich mit dem Polirsteine drückt die aufgetriebenen Theil-

chen nieder und stellt die Politur wieder her. Die eigenthümliche Beschaffenheit der Oberfläche, welche das Silber beim Glühen annimmt, ist den Technikern wohl bekannt, sie kann durch kein Aetzen mit Säuren ersetzt werden. Was nun aber beim Silber ein mattes Weiss ist, das erscheint beim Platin als Grau. Wird jeder Beginn dieser Auflockerung immer wieder durch die Anwendung des Seesandes aufgehoben, so halten die Tiegel sich unverändert, während sie ausserdem allmählich spröde werden müssen. Tiegel aus Iridiumplatin verhalten sich ganz wie Platin beim Glühen; es ist aber die völlige Wiederherstellung der Politur durch Seesand etwas schwieriger als bei reinem Platin, was sich aus der grösseren Härte der Legirung leicht erklärt.

Der Seesand, welchen ich benutze, ist aus Schweden bezogen. Er ist von röthlichgrauer Farbe und besteht aus Körnern von verschieden, weiss, gelb und roth, gefärbtem Quarz, Titaneisen, vielleicht Spinell u. s. w. Auch eine weisse Sorte habe ich gut gefunden. Unter dem Mikroskope zeigt sich, dass kein Korn scharfe Ecken oder Kanten besitzt; alle Körner erscheinen stumpfeckig. Dergleichen Seesand ist hier bei dem Mechaniker Hugershoff zu erhalten. Erdmann.

---

2) *Arsenikhaltige Kleiderstoffe.*

Bei Prüfung hellgrüner zu Ballkleidern bestimmter Baumwollenstoffe, sogenannter *Tarlatanes*, fand ich dieselben mit Schweinfurter Grün gefärbt, das mittelst Stärke aufgetragen war. Die Farbe haftet dem Zeuge so lose an, dass sie beim Reiben, besonders aber beim Zerreissen desselben, abstäubt. Durch kaltes Wasser lässt sie sich fast vollständig abwaschen und setzt sich daraus als schweres körniges Pulver ab. Eine Elle des gefärbten Zeuges, ungefähr 20 Grm. wiegend, hinterliess nach dem Auswaschen mit Wasser und zuletzt mit verdünnter Salzsäure 9 Grm. reines Baumwollenzeug. Das Zeug enthält also mindestens

kofer aus München, welcher die wah[illegible] Schweinfurter vermuthete, einige Versuche angest[illegible], Entzündung der Zweifel daran übrig lassen, dass [illegible] Unwissenheit oder eine Molekularveränderung der [illegible]liche Erfindung dieser

Glüht man einen gewog[illegible] nacht haben. Der Ver- Zeit über der Lampe, indem [illegible] verboten worden*).

gegen die Flamme ände[illegible] Erdmann.

Theile der Oberfläche
bestimmt dann das
selbe nicht verm[illegible]
schwefelsaurer [illegible]
saurem Nat[illegible]
Er versch[illegible]
polirt [illegible]
nur [illegible]
T[illegible]

Der bekannte Reichthum mancher aus Kiesen bereitete von Schwefelsäure an arseniger Säure veranlasste E. W. Davy (Philos. Mag. XVIII. No. 118. p. 108) zu einer Untersuchung solcher Pflanzen, die mit dem jetzt allgemein üblichen Superphosphat-Dünger gezogen waren. Denn man verwendet in Irland hauptsächlich die arsenikreiche braune Schwefelsäure zur Anfertigung jenes Superphosphats und zwar nimmt man auf je 2 Tonnen Knochen 1 Tonne Schwefelsäure.

Zuvor überzeugte sich der Verf. davon, dass Pflanzen überhaupt arsenige Säure aufnehmen, durch einen Versuch, junge Erbsen mit einer wässrigen gesättigten Lösung von arseniger Säure jeden zweiten Tag zu begiessen. Es war die Begiessung nur wenig über eine Woche fortgesetzt und doch gediehen die Pflanzen gut, blühten und brachten Samen und in allen ihren Theilen: Stengeln, Blättern und Samen fand sich Arsenik vor. Als nun eine kleine Kohlpflanze in einen Boden gesetzt wurde, der zu 4 Th. aus Gartenerde und zu 1 Th. aus Superphosphat bestand und darin drei Wochen vortrefflich gegrünt hatte, fand sich in der Spitze derselben deutlich Arsenik vor, obgleich die zur Untersuchung genommene Menge nur 113 Grains betrug. Es war freilich ein für gewöhnliche

*) Auch eine prächtig *rothe* unter dem Namen *Cochenilleroth* im Handel vorkommende Farbe, welche von den Zimmermalern benutzt wird, enthält viel Arsenik in Form von arsensaurer Thonerde.

rdüngung ungewöhnlich starkes Verhältniss des
hats zur Erde und desshalb wurde von einem
mit Superphosphat gedüngten Felde schwedi-
, den die Schafe des Besitzers nicht gern
n, entnommen. Zwei Pfund davon gaben
gsten Proben von der Anwesenheit des
selbe fand man bei 2½ Pfd. einer andern
e. Zur Düngung war 1 Th. Superphosphat mit
einer Mischung aus Torf und Thon gewählt und
davon 672 Pfd. (= 651 preuss. Pfd.) auf den irischen Acre gebracht.

Rücksichtlich der chemischen Feststellung der Anwesenheit des Arsens hat natürlich der Verf. die grösste Vorsicht angewendet, um sich gegen etwaige Täuschung zu sichern. Alle Reagentien wurden vorher geprüft und zur Ermittelung sowohl Reinsch's Methode mit Kupferblech, als Marsh's Verfahren in Anwendung gebracht.

Der Schluss aus diesen Untersuchungen, den der Verf. besonders hervorhebt, ist für die künftigen medicolegalen Prüfungen in England und Irland besonders wichtig. Da nämlich das Arsenik als accumulatives Gift lange Zeit in den menschlichen Organismus durch die Pflanzennahrung, auch wohl durch thierische Nahrung in sehr kleinen Dosen eingeführt und sich unbeschadet der Gesundheit allmählich in manchen Organen, wie in der Leber u. a. festgesetzt haben kann, so dürfte es künftighin nicht ausreichen, kleine Mengen in solchen Organen nachgewiesen zu haben, um auf eine Vergiftung durch Arsenik zu schliessen. [Zunächt wird nun der Verf. wohl festzustellen haben, dass wirklich in den Lebern und dergleichen sonst gesunder Individuen, welche nach langem Genuss solch arsenhaltiger Pflanzen keines Vergiftungstodes gestorben sind, sich in der That bemerkenswerthe Spuren von Arsenik angehäuft haben. D. Red.]

4) *Ueber das Atomgewicht des Graphits.*

Durch eine Reihe noch nicht näher beschriebener Versuche kam B. C. Brodie zu der Schlussfolgerung, dass der Graphit eine von allen bekannten Kohlenstoffverbindungen abweichende eigenthümliche Verbindungsgruppe ausmache (Chem. Gaz. No. 404. p. 319), die durch gewisse Oxydationsprocesse in Kohlensäure verwandelt werden könne, aber ein bestimmtes verschiedenes Atomgewicht besitze.

Durch fortgesetzte Oxydation kann der Graphit in eine deutlich krystallinische blassgelbe Substanz umgewandelt werden, welche aus $C_{22}H_4O_5$ besteht. Sie scheint in der Kohlenstoffgruppe dasselbe zu sein, was in der Siliciumgruppe das graphitähnliche Silicium Wöhler's $Si_4H_4O_5$ ist. Diess angenommen, so kommt man auf eine der letzteren ganz entsprechende Formel, wenn man das Gewicht von 22 Atomen C (132) durch 4 dividirt, d. h. es würde in jener Verbindung der Kohlenstoff als Graphit das Atomgewicht 33 besitzen, und man hätte dann $Cgr_4H_4O_5$.

Das Atomgewicht 33 stimmt auf bemerkenswerthe Weise mit dem Gesetz Regnault's über den Zusammenhang der specifischen Wärme mit dem Atomgewicht überein, welchem sich bis jetzt der Kohlenstoff in keiner seiner Modificationen hat fügen wollen, mochte man als Atomgewicht desselben 12 oder 6 nehmen. Bekanntlich ist im Allgemeinen das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht bei den einfachen Körpern entweder 3,3 oder 6,6. Die specifische Wärme des Graphits ist 0,20187. Multiplicirt man diese Zahl mit 33, so ergiebt sich 6,63.

---

5) *Flugstaub aus Schmelzöfen für Silber-Kupfer- und Silber-Gold-Legirungen.*

Die Flüchtigkeit des Goldes, über welche Napier früher schon Mittheilungen gemacht hat (s. dies. Journ. LXXIII, 376) hat ihn zu weiteren Untersuchungen über die Zusammensetzung der verdichteten Producte veranlasst,

die sich in den Schornsteinen der Schmelzöfen für Legirungen edler Metalle in der Münze von Guanoquato abgesetzt hatten (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. Vol. XI*, 168) Es hat sich hierdurch herausgestellt, dass die vermöge der Flüchtigkeit entstehenden Verluste an edlen Metallen beim Schmelzen weit über alle Erwartung gehen, und dass künftig bei diesen Processen an den betreffenden Oefen Verdichtungskammern anzubringen räthlich sein möchte.

Der Absatz in dem etwa 35 Fuss hohen Schornstein eines Reverberirofens, in welchem Legirungen von Silber und Kupfer zu Silbermünzen mit einem Gehalt von etwa 3 Grain Gold in der Mark geschmolzen und während der ganzen Schmelzzeit mit einer dicken Lage Holzkohle bedeckt gehalten waren, hatte folgende Zusammensetzung:

	am Boden	in der Mitte des Schornsteins.	an der Spitze
Silber	29,95	9,19	3,30
Silberoxyd	0,17	5,21	7,18
Kupfer	2,80	0,25	0,12
Kupferoxyd	1,93	0,74	0,15
Eisenoxyd und Thonerde	7,30	11,43	10,39
Kalk und Magnesia	43,85	48,72	52,69
Kieselerde	14,00	23,51	24,22
Kohle	—	0,96	1,26
Gesammtgehalt des Silbers	30,06	12,46	7,81
„ „ Kupfers	4,34	0,84	0,24
Gold in der Mark Silber	8 Grains.	7,3 Grains.	6 Grains.

Der Rauch, welcher 4 Fuss oberhalb der Spitze aus dem Schornstein entwich, enthielt 3 p.C. Silber, mit einer Spur Gold und der an einer Wand neben dem Schornstein verdichtete Rauchabsatz enthielt 4,2 p.C. goldhaltigen Silbers.

Aus den obigen Analysen schliesst der Verf., dass mit dem Silber auch das Kupfer, obwohl für sich beständig, verflüchtigt werde, und zwar beide metallisch, denn sie finden sich im Rauchabsatz als Legirung vor, was nicht sein würde, wenn sie sich als Oxyde verflüchtigten. Das entwichene Kupfer aber ist wiederum Ursache der Verflüchtigung des Goldes, denn letzteres Metall, mit Silber allein legirt, verflüchtigt sich nicht. Die Mark Silbers, welche 1116 Grains Gold und nichts weiter enthielt eben so wie oben angegeben geschmolzen, enthielt nach diesem Schmelzen 1141 Grains Gold. Bei einem Gehalt

von 1000 Grains Gold und 11 p.C. Kupfer verlor die Mark an Gold ein klein wenig. Wurde das Schmelzen ohne Kohlendecke betrieben, so bildete sich bei 20 p.C. Kupfergehalt und 842 Grains Gold in der Mark eine Schicht Kupferoxyd, die eine Spur Gold, aber $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts Silber enthielt. Ein unter der Glocke abgetriebenes Silberamalgam hatte sich in zwei Theile getrennt, davon bestand die äussere blumenkohlähnliche weisse Masse aus 74,15 Ag, 25,52 Au und 0,33 Cu, die innere braune aus 4,0 Ag, 61,97 Cu und 34,03 Au.

Der Absatz in einem 35 Fuss hohen Schornstein eines Ofens, in dem Silber-Gold-Legirung geschmolzen wurde, und zwar ohne Kohlendecke, aber mit kleinen Knochenaschencapellen bedeckt, hatte folgende Zusammensetzung:

	am Boden	in der Mitte des Schornsteins.	an d. Spitze
Silber	48,75	39,16	29,38
Silberoxyd	0,03	3,14	1,98
Kupfer	—	0,25	0,25
Kupferoxyd	0,75	0,12	0,12
Gold	4,25	2,64	2,12
Bleioxyd	Spur	2,20	2,80
Antimonoxyd	—	0,09	0,11
Kohlige Masse	Spur	3,39	4,20
In Säuren Unlösliches	25,30	26,50	33,90
Ca, Mg, Fe, Al	19,92	22,30	24,33
Gesammtgehalt d. Silbers	48,78	42,08	31,22

---

6) *Analyse des Boracits und Stasfurtits.*

Die wegen des kürzlich in Anregung gebrachten Chlorgehalts des Stasfurtits und Boracits neu erforderliche Analyse des letzteren hat Dr. J. Potyka (Pogg. Ann. CVII, 433) auf folgende Art ausgeführt:

Das Mineral wurde mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis das Waschwasser nicht mehr auf Chlor reagirte, darauf bei 100° C. getrocknet.

Durch Erhitzen mit frisch geglühtem Bleioxyd in einer Kugelröhre wurde das Wasser ausgetrieben und in Chlorcalcium aufgefangen. Das mit der 4fachen Menge

reinen kohlensauren Kalis geschmolzene Mineral löste man in Salpetersäure, fällte die Lösung mit Silbersalz, darauf nach Entfernung des Silbers das Eisenoxyd mit Ammoniak, löste diesen Niederschlag nochmals, fällte durch Schwefelammon das Eisen und im Filtrat die Magnesia durch Natronphosphat. Das Filtrat vom Ammoniakniederschlag diente zur Bestimmung der Borsäure nach Stromeyer (s. dies. Journ. LXX, 241).

Auf gleiche Art wurde der Stasfurtit behandelt, nur geschah die Wasserbestimmung statt mit Bleioxyd mit trocknem kohlensauren Natron.

Die Resultate sind für

a) klare Krystalle des Boracits von Lüneburg,

b) undurchsichtige Krystalle ebendaher,

c) Stasfurtit aus Stasfurt.

	a.	b.	c.	Berechnet für a u. b. Atome.		Atome.	für c.
Cl	8,15	7,78	8,02	1.	7,95	1.	7,79
Mg	2,75	2,63	2,71	1.	2,69	1.	2,63
$\dot{M}g$	25,24	26,19	26,15	6.	26,86	6.	26,33
$\dot{F}e$	1,59	1,66	0,40	—	—	—	—
$\ddot{B}$	62,91	61,19	60,75 (a. Verl.)	8.	62,50	8.	61,27
$\dot{H}$	0,55	0,94	1,95	—	—	1.	1,98
	101,19	100,34	100,00		100,0		100,0

Darnach ist also der klare durchsichtige Boracit wasserfrei, und wenn er allmählich Wasser aufnimmt, geht er in Stasfurtit über. Selbst die glasartigen Krystalle des Verf. zeigten gegen das Licht gehalten schon Anfänge von Trübwerden.

---

7) *Wirkung der Luft auf Rohsoda.*

In Bezug auf Pelouze's Arbeit über die Wirkung der Luft auf ein Gemenge von Schwefelcalcium und kohlensaurem Natron u. s. w. (d. Journ. LXXVIII, 323) dürfte Folgendes nicht ohne Interesse sein:

Im Jahre 1833 analysirte ich vier Proben von roher Soda aus der Fabrik zu Strehla (Journ. für techn. u. ökon. Chemie XVII, 480) und fand darin durch Ausziehen mit

Wasser, Abdampfen zur Trockne, Glühen des Rückstandes mit chlorsaurem Kali, Auflösen und Sättigen mit Schwefelsäure, kohlensaures Natron und Aetznatron entsprechend folgenden Mengen:

1) 16,85 Natriumoxyd = 28,81 kohlensaures Natron.
2) 19,28 „ = 32,96 „ „
3) 15,59 „ = 26,66 „ „
4) 16,31 „ = 27,88 „ „

Das von der Untersuchung übrig gebliebene Material, von jeder Sorte ungefähr gleichviel, wurde zusammengeschüttet und ist in einer mit Papier überbundenen Glasbüchse bis jetzt aufbewahrt worden. Der Durchschnittsgehalt der Masse betrug, dem Obigen zufolge, 17 Natron als ätzendes und kohlensaures = 29 p.C. kohlensaures Natron.

Diese Soda ist jetzt von Herrn M. Berend in meinem Laboratorio aufs Neue untersucht worden, wobei sich eine interessante Bestätigung der Angaben von Pelouze ergab. Der alkalimetrische Titer der Rohsoda erniedrigt sich nach Pelouze beim Glühen an der Luft, während das Gewicht derselben sich erhöht. Hierbei geht das Schwefelcalcium in schwefelsauren Kalk über und dieser setzt sich beim Auslaugen mit dem kohlensauren Natron in schwefelsaures Natron und kohlensauren Kalk um. Pelouze bemerkt ferner, dass sich eine ähnliche wiewohl schwächere Veränderung beim Liegen der Rohsoda während mehrer Monate an der Luft in den Magazinen zeige; ihr Gehalt ist dann gesunken und man findet schwefelsaures Natron in derselben.

Diess zeigte sich nun auf überraschende Weise bei Untersuchung der vor 27 Jahren geprüften Rohsoda. Sie entwickelte zwar beim Uebergiessen mit Salzsäure noch etwas Schwefelwasserstoff, aber sie vergrösserte beim wiederholten Glühen ihr Gewicht nicht mehr; die Oxydation war also zum grössten Theile vor sich gegangen. Bei Prüfung des wässrigen Auszuges ergab sich, dass derselbe nur Spuren von kohlensaurem Natron (ungefähr 0,03 p.C.), dagegen 38,48 p.C. schwefelsaures Natron = 16,81 Natron, ausserdem noch 3,92 p.C. Chlornatrium enthielt. Die von Pelouze erwähnte Umsetzung war also vollständig geschehen. Erdmann.

XXIII.
Bildung von Weinsäure aus Milchzucker und Gummi.

Durch die Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Milchzucker gewinnt man nach J. v. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 1) ausser der Schleimsäure auch Weinsäure, Zuckersäure und Oxalsäure. Unmittelbar nach Abscheidung der Schleimsäure enthält die Flüssigkeit die grösste Menge Zuckersäure, aber in dem Maasse als man weiter kocht, wird sie durch die Salpetersäure zersetzt und dadurch die Weinsäure vermehrt. Will man daher Zuckersäure darstellen, so vereinigt man das Waschwasser von der Schleimsäure mit der salpetersauren Mutterlauge, dampft auf etwa $\frac{1}{3}$ ab und bildet nach bekanntem Verfahren das saure Kali- oder Ammoniaksalz.

Um die Weinsäure zu erhalten, verfuhr der Verf. folgendermaassen: 1 Th. Milchzucker wurde mit $2\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,32 spec. Gew., die mit ihrem gleichen Gewicht Wassers verdünnt war, gelinde erwärmt. Nach Abscheidung eines dicken Breis von Schleimsäure verdünnte man mit einem gleichen Volum Wasser, filtrirte und erhielt das Filtrat nach Zusatz von $\frac{1}{4}$ der ursprünglich angewandten Menge Salpetersäure in schwachem Sieden, bis wieder ein neuer Antheil Schleimsäure sich abschied. Das Filtrat davon, durch Abdampfen concentrirt, ist ein gelber Syrup, der oft schon unter 100° braun wird und sich schliesslich unter Aufblähen schwärzt.

Kocht man die Mutterlauge und das Waschwasser der Schleimsäure längere Zeit unter Ersatz des verdampften Wassers, so entweicht Kohlensäure nebst wenig Stickoxyd und die Flüssigkeit bräunt sich, wenn keine Salpetersäure mehr vorhanden ist. Uebersättigt man vor dem Kochen die Mutterlauge und Waschwasser mit Kalilauge und kocht, so tritt auch Braunfärbung ein, erhält man sie aber vor dem Zusatz von Kalilauge 24 Stunden im Sieden, indem man von Zeit zu Zeit kleine Mengen Salpetersäure und

Wasser zusetzt, so tritt bei nachheriger Uebersättigung mit Kalilauge kaum Färbung ein. In diesem Stadium findet sich eine reichliche Menge Weinsäure in der Flüssigkeit.

Gelinde concentrirt und zur Hälfte mit Kali gesättigt liefert sie über Nacht harte Körner oder Krusten von Weinstein, zuweilen untermengt mit nadelförmigen Krystallen von saurem zuckersauren Kali.

Zur Verificirung der Weinsäure wurden das saure Kali-, das Silber-, Seignettesalz und Brechweinstein dargestellt und die beiden ersteren analysirt.

Aus Gummi entsteht durch dieselbe Behandlungsweise ebenfalls Weinsäure.

Von der Zuckersäure wurden einige Salze dargestellt und analysirt: Das saure Ammoniaksalz bildet harte concentrisch gruppirte Prismen und besteht nach Seecamp aus $C_{12}(NH_4)H_9O_{16}$. Das saure Kalisalz schiesst in feinen zu Rinden vereinigten Nadeln an und besteht nach Fink aus $C_{12}H_9KO_{16}$. Das Strontiansalz ist unlöslich und besteht nach Seecamp aus $C_{12}H_8Sr_2O_{16} + 3\dot{H}$. Das Silbersalz gab abweichende Zahlen. Die Salze der Erden und schweren Metalle lassen sich durch neutrales zuckersaures Kali fällen und sind schwer- oder unlöslich. Das Barytsalz, durch Fällung mit Chlorbaryum dargestellt, enthält mehr Baryt als dem neutralen Salze entspricht. Von den Bleisalzen kann nur eines von constanter Zusammensetzung erhalten werden, wenn man nämlich das saure Kalisalz mit überschüssigem Bleizucker stundenlang kocht. Es hat nach Seecamp dieselbe Zusammensetzung wie das von Hess analysirte, nämlich:

		Atome.
C	9,04	12
H	0,63	5
O	10,33	
Pb	80,00	

Weder dieses noch die von Thaulow und Heintz untersuchten Bleisalze lassen sich in eine Beziehung zur Zuckersäure bringen, wenn man in dieser die Relation C_{12}

zu H_8 annimmt. Die Erklärung Heintz's für diese Abweichung passt nicht auf das vom Verfasser dargestellte Salz, denn dieses enthält keine Kohlensäure und auch keine Essigsäure; aber die mit Schwefelsäure zersetzte und abdestillirte Portion (um die etwaige Essigsäure nachzuweisen) gab auch nicht wieder saures zuckersaures Kali. Worauf dieses beruht, ob die Säure des Bleisalzes überhaupt nicht Zuckersäure war, oder sich erst bei der Destillation in Anwesenheit von Schwefelsäure zersetzte, bleibt andern Untersuchern zu entscheiden überlassen.

Ueber die Entstehung der Weinsäure ist der Verf. der Ansicht, dass dieselbe aus der Zuckersäure sich bilde. Beide Säuren haben viel gemeinsames Verhalten; die Schwerlöslichkeit des sauren Kalisalzes, die Fällung mit Chlorcalcium und die Löslichkeit des Kalksalzes in Ueberschuss von Chlorcalcium oder weinsaurem Alkali; die Ausscheidung eines glänzenden Bleisalzes, welches im Ueberschuss von salpetersaurem Bleioxyd sich wieder löst; endlich die Löslichkeit des Kalksalzes in Kalilauge und Trübung der Lösung beim Erwärmen.

Die Zusammensetzung der Zuckersäure und Weinsäure lassen sich so vorstellen:

Weinsäure	$C_8 H_6 O_{12}$	Oxalsäure	$C_4H_2O_8$
+	$C_4 H_4 O_4$	+	$C_4H_4O_4$
= Zuckersäure	$C_{12}H_{10}O_{16}$	= Weinsäure	$C_8H_6O_{12}$

Der Körper $C_4H_4O_4$ kann Essigsäure und $\frac{1}{3}$ Atom Traubenzucker sein. Letzteres stimmt allein gut überein mit der Reduction ammoniakalischer Silberlösung durch Weinsäure, wobei zufolge Erdmann's Nachweis (s. dies. Journ. IX, 267) Oxalsäure entsteht*).

*) Da die Frage: was wird bei der Reduction durch Silberlösung aus der Weinsäure? auch mich vor vielen Jahren beschäftigte, so habe ich jetzt durch die von Liebig ausgegangene Anregung den Rest des Kalksalzes (s. dies. Journ. XXXII, 403) wieder hervorgesucht, um ihn wenigstens mikroskopisch darauf zu prüfen, ob er wirklich Oxalat sei, was mir damals zufolge einiger Reactionen zwar wahrscheinlich, aber keineswegs unzweifelhaft war. Durch die nach jener Zeit erschienene genaue Beschreibung der Formen des Kalkoxalats durch C. Schmidt (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXI, 307) und

Unter den in den Pflanzen vorkommenden Säuren hält der Verf. die Oxalsäure als das erste aus der Kohlensäure entstehende Product und es lässt sich wohl denken, dass aus der Oxalsäure die Weinsäure und aus dieser die Aepfelsäure entstehe.

$$C_2O_4 - O_2 = C_2O_3; \quad \underset{\text{Weinsäure.}}{C_8H_6O_{12}} - O_2 = \underset{\text{Aepfelsäure.}}{C_8H_6O_{10}}.$$

Diess harmonirt mit dem gleichzeitigen Vorkommen der beiden letztern Säuren in vielen Pflanzensäften. Im Saft der Vogelbeeren ist stets auch Weinsäure, im Traubensaft bei beginnender Reife stets auch Aepfelsäure enthalten.

Denkt man sich 2 Aeq. Sauerstoff in der Oxalsäure, C_4O_6, durch 2 Aeq. Wasserstoff vertreten, so bekommt man 2 Aeq. Aepfelsäure (einbasisch angenommen), nimmt man an, dass 4 Aeq. Sauerstoff der Oxalsäure durch 4 Aeq. Wasserstoff ersetzt seien, so ergiebt sich daraus Aldehyd $C_4H_4O_2$. Man könnte daraus schliessen, dass die Aepfelsäure ein Complex von Oxalsäureäquivalenten sei, von denen die Hälfte in Aldehyd übergegangen ist. Damit stimmt sehr gut die Zersetzung der Aepfelsäure mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure überein; das Destillat nämlich reducirt aus ammoniakalischer Silbersalzlösung einen Silberspiegel, wird mit Kalilauge erhitzt gelbbraun, giebt dann auf Zusatz von Säuren Aldehydharz und endlich für

---

E. Schmid (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVII, 232) war ich dazu leicht in den Stand gesetzt. Ich habe demnach das in Rede stehende Kalksalz in Chlorwasserstoffsäure gelöst und in mässiger Wärme verdunstet und ich kann nun *mit Bestimmtheit erklären*, dass dasselbe auf dem Objectglas des Mikroskops ganz und gar sich *wie das Kalkoxalat* verhielt, welches ich, eben frisch dargestellt, derselben Behandlung als Controlobject unterwarf. Es entstanden am Rande des Tropfens deutliche Prismen von Oxalsäure, in der Mitte die grossen rhombischen Tafeln, die allerdings mit Cholesterin viel Aehnlichkeit haben, aber im polarisirten Licht ihren Habitus deutlicher enthüllen; ich sah in beiden Objecten sowohl die von E. E. Schmid beschriebenen monoklinischen Gestalten, aber nur sehr spärlich, als auch die Quadratoctaëder, die man ohne Messung wegen ihrer Verzerrung als Combinationen von ∞P, $\breve{P}\infty$, $\infty\breve{P}\infty$ ansehen kann. W.

sich über Chlorcalcium rectificirt liefert es in Aether mit Ammoniakgas Krystalle von Aldehydammoniak. Direct aus Aldehyd und in Wasser gelöstem Cyangas erhielt der Verf. keine Aepfelsäure, sondern Oxamid.

Der Schluss der Abhandlung mag wörtlich folgen:

„In Beziehung auf die Geschichte der Erzeugung der Weinsäure aus Zucker darf hier nicht übergangen werden, dass Herr Prof. O. L. Erdmann bereits im Jahr 1837 (dies. Journ. IX, 262) bei Gelegenheit der Untersuchung der Hydroxalsäure von Guérin-Varry, auf die Analyse zweier Bleioxydverbindungen gestützt, die Ansicht ausgesprochen hat, dass die Hydroxalsäure identisch sei mit einer Modification der Weinsäure, welche durch Schmelzung derselben bei 120° C. entstehe und die er Metaweinsäure nennt; so wie diese in der wässerigen Lösung nach und nach in gewöhnliche Weinsäure übergehe und zur Hälfte mit Kali neutralisirt Weinstein gebe, genau so verhalte sich die Hydroxalsäure. Erdmann sagt (am angeführten Ort S. 262): „Fügt man Kali zur Zuckersäure, jedoch so, dass letztere im Ueberschusse bleibt, so setzt die anfangs klare Flüssigkeit im Verlaufe einiger Tage Weinsteinkrystalle ab. Das von Guérin beschriebene Ammoniakbihydroxalat ist Nichts als gewöhnliches doppelt-weinsauresAmmoniak.““

„Kurze Zeit darauf wurde von Hess (dies. Journ. XV, 463) in St. Petersburg die von Guérin als Hydroxalsäure und von Erdmann als Metaweinsäure bezeichnete Säure einer Untersuchung unterworfen; er zeigte, dass das schwerlösliche Kalisalz, welches Erdmann für Weinstein gehalten hatte, kein Weinstein sei, indem dieses Salz nur 18,8 p.C. Kali und nicht 24,96 p.C. wie der Weinstein enthielt, und dass die Zusammensetzung desselben durch die Formel $C_{12}H_8O_{14}$,KOHO ausgedrückt werden müsse.

Thaulow bestätigte die Analyse des Kalisalzes von Hess (dies. Journ. XV, 465) und zeigte, dass ein saures zuckersaures Ammoniak, welches Guérin-Varry selbst dargestellt hatte, eine dem sauren Kalisalz nach der Formel von Hess correspondirende Zusammensetzung besass; Thaulow zeigte ferner, dass die Zuckersäure kein dem neutralen Salz entsprechendes Bleisalz, sondern immer

Salze mit mehr Bleioxyd bilde, und dass ein Bleisalz mit 62 bis 63 p.C. Bleioxyd (dem Bleioxydgehalt des von Erdmann analysirten Niederschlags), bis auf einen etwas grösseren Wasserstoffgehalt, sehr nahe die Zusammensetzung des weinsauren Bleioxyds besässe, so dass damit der Irrthum Erdmann's, wenn er sich überhaupt geirrt hatte, seine Erklärung gefunden zu haben schien."

„Erdmann erklärte dann zuletzt in dem XV. Bande seines Journals für prakt. Chemie, Seite 480, in einer Nachschrift zu den erwähnten Versuchen von Hess und Thaulow, „dass er seine Untersuchung zur Beseitigung einiger Zweifel wiederholen werde." „Die einzige Bemerkung möge Platz finden, dass die Versuche von Hess und Thaulow mit dem Kalisalz angestellt worden seien, während er (Erdmann) *in der allerdings irrigen Meinung*, jenes Salz sei Weinstein, dasselbe immer sorgfältig aus den eingedampften Lösungen entfernte, aus welchen er die von ihm untersuchte Säure darstellte.""

„Mit dieser Erklärung von Erdmann scheint ein jeder Prioritätsanspruch beseitigt zu sein. Ich für meinen Theil glaube aber, dass Erdmann wirklich Weinstein dargestellt und in Händen gehabt hat, denn er sagt, dass er Zucker *oder Gummi* zur Darstellung seiner Säure benutzt habe, und da er aus Gummi jedenfalls Weinsteinsäure erzeugt hat, so muss auch das von ihm aus Gummi gewonnene saure Kalisalz Weinstein enthalten haben oder Weinstein gewesen sein, und es ist nicht zu bezweifeln, dass die Thatsache der Entstehung der Weinsäure aus Kohlehydraten längst festgestellt wäre, wenn Erdmann seine Arbeit mit *Zucker* und *Gummi* wieder aufgenommen hätte, und er sowohl, wie Hess und Thaulow, würden dann Recht behalten haben."

Nachschrift.

Dieser genauen Darstellung des Historischen möchte ich noch Folgendes hinzufügen. Ich bin nach Durchsicht meiner Notizen aus den Jahren 1836 und 1837 völlig gewiss, dass ich, sowohl bei meinen in d. J. Bd. IX, 262 beschriebenen Versuchen, als auch bei einer spätern Wie-

deraufnahme der Arbeit zum Zwecke der Lösung der obwaltenden Differenzen, Weinsäure und weinsaure Salze bei der Oxydation von Gummi mit Salpetersäure erhalten und analysirt habe. Bei der Wiederaufnahme meiner Versuche ging ich aber von der damals geltenden, auch von Hess und Thaulow getheilten irrigen Ansicht aus, dass Gummi und Zucker die gleiche Säure lieferten. Während ich nun früher *meist Gummi* angewendet hatte, aus welchem sich, wie ich ausdrücklich angegeben habe (a. a. O. 250), die Säure leichter rein gewinnen liess, so wendete ich bei Prüfung der Angaben von Hess und Thaulow, weil diese ihre Säure aus Zucker dargestellt hatten, ebenfalls Zucker an. Ich fand nun freilich, dass hierbei wirklich Zuckersäure und nicht Weinsteinsäure entstehe. Durch dieses Ergebniss überrascht und der Autorität von Hess, meiner ersten Arbeit im Gebiete der organischen Chemie gegenüber, allzuviel vertrauend, glaubte ich nun, dass ich mich früher geirrt, und dass auch meine aus Gummi früher dargestellten weinsauren Kali- und Bleisalze, zuckersaures Kali und zuckersaures Bleioxyd möchten gewesen sein und liess die Arbeit liegen. So entging mir der wahre Sachverhalt und ich kann mich nur freuen, dass meine Angaben, nachdem sie 24 Jahre lang als irrig gegolten haben, durch Liebig's Entdeckung wieder zu Ehren kommen. Die Frage: ob die Weinsäure als solche in der stark salpetersauren Lösung schon enthalten ist oder erst, wie ich zu finden glaubte, aus einer amorphen Modification (Metaweinsäure) sich bilde, verdiente vielleicht noch einige Versuche. Nach meiner Abhandlung und meinen Notizen vom Jahre 1837, die ich freilich jetzt nicht durchaus vertreten mag, hat es den Anschein, als ob die *krystallisirte* Weinsäure ein secundäres Product sei; es lassen sich aber die beobachteten Erscheinungen allerdings auch anders deuten. Erdmann.

XXIV.

Einwirkung der Säuren auf Glykol.

Das zu den nachstehend beschriebenen Versuchen (*Chem. Gaz. No.* 403, *p.* 298. *No.* 405, *p.* 334) verwendete essigsaure Glykol bereitete M. Simpson durch Behandlung des essigsauren Kalis mit Bromäthylen in einem Digerirgefäss, in welchem die flüchtigen Producte wieder zurückfliessen mussten. Das Glykol wurde daraus auf bekannte Art gewonnen.

Glykolschwefelsaurer Baryt. Erhitzt man concentrirte Schwefelsäure und Glykol bis zu 150° C., verdünnt mit Wasser und neutralisirt mit kohlensaurem Baryt, so giebt die filtrirte Lösung, bis zum Syrup verdunstet, eine weisse Masse, die gepresst und im Vacuo getrocknet aus $\left.\begin{matrix}C_4H_5O_2\\S_2O_4\\Ba\end{matrix}\right\}O_4$ besteht. in 100 Th.:

					Berechnet.
C	10,71				11,45
H	2,79				2,40
$\ddot{S}$	—	38,09			38,15
$\dot{B}a$	—	—	36,5	36,1	36,51
O					11,49

Diess Salz ist unlöslich in Aether und Alkohol, etwas deliquescent, bei 100° ein wenig zersetzlich und durch Barytwasser aus der kochenden Lösung fällbar.

Glykolacetinchlorid. Gleiche Aequivalente Glykol und Eisessig, mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt und dann in zugeschmolzenen Röhren in der Wassersiedhitze erwärmt, geben eine Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein schweres Oel fällt. Dieses mit Wasser gehörig gewaschen, destillirt fast ganz zwischen 144 und 146° und besteht aus $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}O_2$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	38,96	38,98		39,18
H	6,05	5,99		5,71
Cl	—	—	27,48	28,97
O				26,14

Das Glykolacetinchlorid ist farblos, von 1,1783 spec. Gew. bei 0°, siedet bei 145° und wird durch Wasser nur schwer zersetzt. Dampfdichte = 4,369 (berechnet 4,231) für 4 Vol. Es ist isomer mit einer Verbindung, welche der Verf. durch Behandlung von Aldehyd mit Chloracetyl erhielt, diese aber siedet 23° niedriger, als erstere, und giebt bei der Zersetzung mit Kali Aldehydharz, was bei ersterer nicht der Fall ist.

Das Glykolchloracetin hat Lourenço auch dargestellt durch Einwirkung des Chloracetyls auf Glykol.

Folgendes sind die isomeren Glieder zweier Reihen, deren eine als Anfangsglied das ölbildende Gas, die andere das vom Aldehyd abgeleitete sogenannte Aethylidin hat.

	Aethylidin.	Aethylen.	
	C_4H_4	C_4H_4	
Aldehyd	$C_4H_4O_2$	$C_4H_4O_2$	Aethylenoxyd (Glykoläther).
Chloräthylidin	$C_4H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	holländ. Flüssigk.
Geuther's Verbindung	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_4$	zweifach essigsaures Glykol.
Aethylidinchloracetin	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	Glykolchloracetin.
Würtz u. Frapolli's	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Cl	?
Acetal	$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$	$\left.\begin{matrix}(C_4H_4)\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4$	Diäthylglykol.

Später hat der Verf. eine einfachere Bereitungsweise des Glykolchloracetins durch Behandlung des einfach essigsauren Glykols mit Chlorwasserstoffgas bei 100° aufgefunden und mit dem so gewonnenen Material weitere Versuche gemacht.

Wird das Glykolchloracetin durch Kalilauge zersetzt, so entsteht Aethylenoxyd, nicht Glykol

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ und } 2\dot{K}\dot{H}=\dot{K}C_4H_3O_3, KCl, 2\dot{H} \text{ und } C_4H_4O_2.$$
$$Cl$$

Butteressigsaures Glykol. Wenn Chloracetin und buttersaures Silberoxyd so lange zwischen 100 und 200° C. erhitzt werden, bis alles Silber in Chlorsilber verwandelt ist, so erhält man nach Ausziehen mit Aether und Destilliren des Filtrats eine Flüssigkeit, die zwischen 180 und 215° fast völlig überdestillirt. Der bei der fractionirten Destillation bei 208—215° übergehende Antheil hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_3O_2\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_4$.

			Berechnet.
C	54,31	55,58	55,17
H	8,20	7,97	8,04

Das butteressigsaure Glykol hat einen bittern stechenden Geschmack, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwerer als Wasser und so beständig, dass siedende Kalilösung nur schwierig seine Zersetzung bewirkt.

Eine intermediäre Verbindung zwischen dem zweifach essigsauren Glykol und Diäthylglykol von der Zusammensetzung $C_4H_4, C_4H_3O_2, C_4H_5\}O_4$ konnte der Verf. nicht erhalten durch Einwirkung von Chloracetin auf Aethernatron.

Glykolbutyrinchlorid erhält man, wenn ein Gemenge von Glykol und Buttersäure mit Chlorwasserstoff bei 100° behandelt wird. Das mit Wasser gewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Product der Einwirkung geht bei der Destillation zwischen 160 und 182° C. zum grössten Theil über und der bei der Rectification zwischen 175 und 182° gesammelte Antheil hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_8H_7O_2\end{matrix}\right\}O_2$.
$$Cl$$

			Berechnet.
C	47,76		47,84
H	7,31		7,30
Cl	—	23,88	23,58

Das Glykolbutyrinchlorid schmeckt stechend und bitter, siedet bei ungefähr 190°, hat bei 0° ein spec. Gew. = 1,0854, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und wird schwer durch Kalilösung, leicht durch festes Kalihydrat zerlegt. Durch Behandlung mit essigsaurem Silberoxyd unter 150° C. zerlegt es sich in butteressigsaures Glykol und Chlorsilber.

Glykolbenzoylchlorid bildet sich auf ähnliche Art wie die vorhergehende Verbindung. Das Product der Einwirkung ist weich und enthält viel freie Benzoësäure, die mit heissem Wasser entfernt werden muss. Schliesslich löst man die flüssige Masse in Alkohol und fällt mit Wasser. Auf diese Art erhält man eine Flüssigkeit, die bei 254° zu sieden beginnt und bei 270° ganz übergegangen ist. Das zwischen 260 und 270° Ueberdestillirte ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schmeckt stechend bitter, verhält sich gegen Kali wie die vorige Verbindung und besteht aus $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_{14}H_5O_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}O_2$.

	Nicht destillirt.		Destillirt.	Berechnet.
C	59,70		58,69	58,54
H	5,01		5,31	5,31
Cl		17,93		

Jodwasserstoff und Glykol. Jodwasserstoff, ohne Abkühlung in Glykol geleitet, zersetzt dieses in Jodäthylen, Wasser und andere Stoffe. Geschieht die Einwirkung unter Abkühlung, so bildet sich eine dunkelbraune Flüssigkeit, die Jod enthält. Sie lässt sich schwer reinigen, hat indess annähernd die Zusammensetzung des *Glykoljodhydrins* und wird durch Kali in Jodkalium und Aethylenoxyd zersetzt.

Glykolacetinjodid erhält man durch Einleiten von Jodwasserstoff unter Abkühlung in ein Gemenge von Eisessig und Glykol, bis bei Zusatz von Wasser die Flüssigkeit einen öligen Körper absetzt. Dieser, mit sehr verdünnter Kalilauge gewaschen und im Vacuo getrocknet hat die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_4H_4 \\ C_4H_3O_2 \\ J \end{matrix}\right\}O_2$.

			Berechnet.
C	21,95	22,30	22,42
H	3,30	3,50	3,27

Er schmeckt süsslich stechend, ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. In der Kälte tafelförmig krystallisirbar. Mit Kali zersetzbar in Jodkalium, essigsaures Kali und Aethylenoxyd. Ebenfalls leicht zersetzlich durch Silbersalze.

Man erhält das Glykolacetinjodid auch leicht durch Behandlung des einfach essigsauren Glykols mit Jodwasserstoff unter denselben Vorsichtsmaassregeln wie vorher angedeutet.

Einfach essigsaures Glykol bildet sich beim Erhitzen von Glykol und wasserleerer Essigsäure auf 170° C. in zugeschmolzenen Röhren. Bei der Destillation geht zuerst Essigsäurehydrat bei 120° über und dann zwischen 180 und 186° das essigsaure Glykol. Analyse:

		Berechnet.
C	46,02	46,15
H	7,80	7,69

XXV.

Anscheinende Umwandlung des Caseïns in Albumin bei der Milchsäuregährung.

Mit der Absicht, die Einflüsse des Alters, Futters, der Temperatur und anderer Umstände auf die relative Menge der verschiedenen Fette in der Butter zu untersuchen, schloss W. K. Sullivan zwei Proben Milch frisch von der Kuh weg in zwei Glasgefässe vollkommen luftdicht ein und überliess sie zwei Jahre lang sich selbst (Phil. Mag. XVIII, No. 119, p. 203).

Erst nach ziemlich langer Zeit trat Coagulation ein und darüber stand eine klare bläulich grüne Flüssigkeit. Darauf verschwand allmählich das Gerinnsel und in der nun fast farblos gewordenen Flüssigkeit schwamm das

Butterfett, in welchem auch bald Anfänge zu Krystallisation sich zeigten. Von da an konnte man zwei Jahre hindurch keine augenscheinliche Veränderung des Inhalts mehr wahrnehmen.

Als der Inhalt des einen Gefässes entleert wurde, blieb auf dem Filter wesentlich Butter und durch dasselbe ging eine klare schwach gelbliche und stark saure Flüssigkeit. Mit der Butter gemengt war nur eine unbedeutende Menge eines stickstoffhaltigen Körpers, der sich wie geronnener Käsestoff verhielt. Ein Theil der neutralen Fette der Butter war zersetzt und die Anfänge von Krystallisationen bestanden aus den freigewordenen fetten Säuren.

Bei der Destillation gab ein Theil des Filtrats eine schwach saure Flüssigkeit vom Geruch der flüchtigen Säuren der Butter und mit Baryt gesättigt die entsprechenden Barytsalze.

Wurde die saure Flüssigkeit abgedampft, so zeigte sich nicht das für die Anwesenheit des Käsestoffs so characteristische Häutchen; nach theilweiser Absättigung mit Zinkoxyd coagulirte die erhitzte Flüssigkeit wie Eiweisslösung; chromsaures Kali, jodsaures Kali und Kaliumeisencyanür reagirten wie auf Albumin oder Caseïnlösung.

Salmiaklösung veranlasste Gerinnen in der Hitze; ebenso Kochsalz, Chlorkalium, Glaubersalz, Kalisulfat und Salpeter. Je concentrirter die Lösung und je grösser die von ihr angewandte Menge, um so niedriger war die Temperatur, bei welcher Coagulation eintrat. Die bei sehr niedriger Temperatur entstandenen Gerinnsel lösten sich in reinem Wasser wieder auf und diese Lösung wurde zwar durch Kaliumeisencyanür gefällt, sie coagulirte aber nicht beim Erhitzen. Frisch gefällt und schnell filtrirt löste sie sich in Essigsäure. — Starker Weingeist brachte in der ursprünglichen Lösung einen Niederschlag hervor.

Darnach war in der Milch der Käsestoff unter Abschluss der Luft bei der Milchsäuregährung in Albumin verwandelt und muthmaasslich geschah diess so, dass ein kleiner Theil Käsestoff sich in Milchsäureferment umbildete und der grösste Theil hernach in Albumin überging.

Um zu erfahren, ob überhaupt noch gelöstes Caseïn vorhanden sei, wurde die Flüssigkeit mit concentrirter Salmiaklösung gekocht und das Filtrat vom coagulirten Eiweiss mit Magnesiasulfat gekocht; es erschien kein Niederschlag, also war kein Caseïn mehr gelöst. Trotz alledem musste noch eine stickstoffhaltige Substanz anwesend sein, denn die Lösung ging schnell in Fäulniss über und wurde voll Pilze und Infusorien.

Ob man den mitgetheilten Versuchen zufolge eine wirkliche Umwandlung des Caseïns in Albumin annehmen will, hängt jedenfalls von der Beweiskraft ab, die man den bis jetzt üblich anerkannten specifischen Reactionen beider Stoffe beimisst. Darauf beruhen auch die Annahmen Strecker's über die Bildung von Albumin bei Fäulniss von Fibrin und die Scherer's über die Existenz eines durch blosses Erhitzen gerinnbaren Caseïns in der normalen Milch.

Nicht minder bemerkenswerth ist aber in den angeführten Experimenten des Verf. das Eintreten der Milchsäuregährung unter Umständen, wo die Luft völlig ausgeschlossen war. Zwar hat sicherlich die Milch selbst Luft aufgelöst enthalten; aber warum trat dann nicht die Säuregährung in der gewöhnlichen Zeit ein und selbst nicht nach einer langen Periode, während welcher aller Sauerstoff schon in Thätigkeit getreten sein musste? In der Milch des eben geöffneten Gefässes ferner fand sich keine Spur Hefekügelchen, aber in der theilweis mit Zinkoxyd gesättigten Lösung bildeten sich nach wenigen Tagen reichliche Mengen Pilze und Infusorien.

Die allgemeine Ansicht, dass in Folge von Pilzbildung Gährung eintritt, theilt der Verf. nicht, vielmehr behauptet er, das *primum movens* sei die chemische Zersetzung (Gährung) und die Folge davon Pflanzenvegetation und es sei kein Beispiel bekannt, dass das *Penicillium glaucum* sich in nicht gesäuerter Milch entwickelt habe, denn auch Turpin's Beobachtung dieses Pilzes in den verstopften Milchkanälen der Brüste beweist nicht die Unzersetztheit der Milch im Körper. Dass man die Pilzbildung als *primum movens* zu betrachten gewohnt ist, hat wohl in Folgendem

seine Ursache: Die erste Entstehung eines Pilzes aus einer Spore bedarf eine so unbedeutende Menge eines stickstoffhaltigen Zersetzungsproducts, (Ammoniak nimmt der Verf. in allen Fällen als Nahrung der Pilze an) dass unsere feinsten Reagentien die Anwesenheit desselben nicht nachweisen können; erst wenn die Vegetation vermehrt und für unser Auge bemerkbar ist, werden es auch die Zersetzungsproducte der gährenden Substanz.

Die Bildung der Milchsäurehefe Pasteur's, welche der Verf. als das Mycelium von *Penicill. glauc.* anzusehen geneigt ist, erklärt er nur aus vorhandenen Sporen, nicht aus *generatio aequivoca*, wie Pasteur. Sporen sind überall vorhanden und werden in reichlicher Menge in den Körper eingeführt, aber sie vermehren sich nur wachsend da, wo sie die günstigen Bedingungen zu ihrem Wachsthum vorfinden. Eben so wenig kann der Verf. der Annahme Pasteur's von specifischen Fermenten (s. dies. Journ. LXXIII, 447) beistimmen. Denn dass der Weingährungspilz keine Milchsäuregährung veranlasst, ist kein Beweis für deren specifische Verschiedenheit. Gehörte das in jeglicher Art Gährung erzeugte Mycelium zu einer besondern Species, so würde allerdings die Ansicht, dass Gährung eine Folge des Vegetationsprocesses sei, sehr unterstützt werden. Wenn aber andererseits dieselbe Species in ihrem Myceloidstand zu verschiedenen Entwickelungszuständen gezwungen werden kann, — was noch zu beweisen wäre, — dann wäre die chemische Veränderung (Gährung) die Ursache und nicht die Folge des Vegetationsprocesses.

Um diese Frage zu entscheiden, muss man erst Sporen wohl bestimmter Pilzarten in verschiedenen Lösungen organischer und unorganischer Stoffe keimen lassen und den Charakter der entstehenden Mycelien und die Beschaffenheit der dabei veränderten Lösung untersuchen. Man muss auch den ganzen Verlauf des Wachsthums bis zur Fructification von solchen Zellpflanzen beobachten, die in bestimmt charakterisirten Gährungs- und Fäulniss-Processen auftreten.

XXVI.

Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf Amylamin.

Die krystallisirte Substanz von dieser Einwirkung, welche Wagner (s. dies. Journ. LXI, 505) geneigt war für Thialdin zu halten, aber schon Hofmann (s. dies. Journ. LXXII, 271) als verschieden davon erkannt hat, ist von Letzterem (Phil. Mag. XVII, No. 115) von Neuem untersucht. Man erhält sie leicht durch Behandlung wasserfreien Amylamins mit einer Lösung trocknen Schwefelkohlenstoffs in wasserleerem Aether. Die sich erhitzende Lösung setzt erkaltend weisse glänzende Blätter ab, welche in Aether kaum löslich sind und damit rein gewaschen werden.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, kann trocken einige Zeit ohne zu schmelzen bis 100° erwärmt werden, darnach aber beginnt sie zu schmelzen und zersetzt sich vollständig. Dieselbe Zerlegung tritt auch langsam bei gewöhnlicher Temperatur ein; es entweicht Schwefelwasserstoff und hinterbleibt eine neue sehr leicht schmelzbare krystallinische Substanz, die leicht in Alkohol und Aether sich löst.

Die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Amylamin entstehende Verbindung besteht aus $C_{11}H_{13}NS_2$ oder $C_{22}H_{26}N_2S_4$ und hat sich einfach so gebildet: $2.C_{10}H_{13}N + 2.CS_2 = C_{22}H_{26}N_2S_4$. Ihr Verhalten gegen Reagentien beweist, dass sie *amylsulfocarbaminsaures Amylamin* sei.

$$(C_2S_4)\begin{matrix}(C_{10}H_{11})H\ N\\(C_{10}H_{11})H_2N\end{matrix}\Big\}S_2.$$

Uebergiesst man sie nämlich mit Salzsäure, so scheidet sich augenblicklich ein ölartiger Körper aus, der allmählich erstarrt, und die saure Lösung enthält Amylaminsalz. Der ölartige Körper löst sich in Ammoniak und Kali und erzeugt mit Amylamin wieder die ursprüngliche Verbindung, ist also Amylsulfocarbaminsäure.

Das Aethylamin verhält sich ganz analog dem Amylamin gegen Schwefelkohlenstoff.

Dagegen liefert das Phenylamin andere Reaction; es entsteht nämlich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff *Diphenylsulfocarbamid*:

$$2.C_{12}H_7N \text{ und } C_2S_4 = C_{26}H_{12}N_2S_2 \text{ und } 2HS.$$

Es erscheint aber doch wahrscheinlich, dass das Diphenylsulfocarbamid ein Zersetzungsproduct des sehr unbeständigen phenylsulfocarbaminsauren Phenylamins sei und dann ist die Analogie zwischen Amylamin und Phenylamin vorhanden. Denn wenn das amylsulfocarbaminsaure Amylamin in der Wärme sich zersetzt, so entsteht unter Schwefelwasserstoffentwickelung Diamylsulfocarbamid ($C_{22}H_{26}N_2S_4 = C_{22}H_{24}N_2S_2$ und 2HS), der oben erwähnte krystallinische Körper.

XXVII.

Neue stickstoffhaltige Derivate der Phenyl- und Benzoyl-Reihe.

Wenn die Einwirkung der salpetrigen Säure auf gewisse Nitroverbindungen bei Anwesenheit von Alkohol oder Aether vor sich geht, so entstehen andere Verbindungen, als man in wässeriger Lösung erhält. Einige derselben hat P. Griess untersucht (Phil. Mag. XVII, No. 115, p. 370).

Diazodinitrophenol. Wenn in die alkoholische Lösung der Pikraminsäure $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3 \\ (NO_4)_2 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O_2$ ein Strom salpetriger Säure eingeleitet wird, so entwickelt sich kein Gas und die gelbe Flüssigkeit lässt einen reichlichen Niederschlag gelber Krystalle fallen. Diese haben nach Umkrystallisiren aus Alkohol die Zusammensetzung $C_{12}H_2N_4O_{10}$ und sind augenscheinlich aus der Pikraminsäure so entstanden: $C_{12}H_5N_3O_{10}$ und $\ddot{N} = C_{12}H_2N_4O_{10}$ und $3\dot{H}$. Die Eigenschaften dieser vom

Verf. Diazodinitrophenol genannten Verbindung sind folgende: goldgelbe Tafeln, löslich in Alkohol und Aether, beim Erhitzen detonirend; mit kochendem Wasser anscheinend sich zerlegend. Säuren sind ohne Wirkung darauf, Alkalien zersetzen sie unter Gasentwickelung und Bildung von Dinitrophenol. Diess erklärt sich leicht, wenn man die rationelle Formel des Körpers $\left.\begin{matrix} C_{12}H_2 \\ (NO_4)_2 \\ N_2 \end{matrix}\right\} O_2$ annimmt, unter Zersetzung von Wasser, dessen Wasserstoff das Dinitrophenyl bilden hilft, während der Sauerstoff zu einem andern Product verwendet wird, das Gas bei der Reaction besteht nur aus Stickstoff.

Diazonitrochlorphenol. Wenn auf ähnliche Art Amidonitrochlorphenol $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ C_{12}NO_4 \\ NH_2 \end{matrix}\right\} O_2$ mit salpetriger Säure behandelt wird, so bildet sich die neue Verbindung $\left.\begin{matrix} H_2 \\ Cl \\ C_{12}NO_4 \\ N_2 \end{matrix}\right\} O_2$, welche in schönen braunrothen Nadeln krystallisirt, und ähnliche Eigenschaften wie die vorige besitzt.

Diazonitrophenol erhält man, wenn die ätherische Lösung der Binitrodiphenamsäure (Nitrophenamsäure $C_{24}\left\{\begin{matrix} H_8 \\ (NO_4)_2 \\ (NH_2)_2 \end{matrix}\right\} O_4$) mit salpetriger Säure behandelt wird. Die gelbe krystallinische Verbindung explodirt bei 100° mit grosser Heftigkeit und zersetzt sich mit Alkalien unter Entwicklung von Stickstoff. Ihre Formel ist $\left.\begin{matrix} H \\ C_{24}(NO_4)_2 \\ N_4 \end{matrix}\right\} O_4$.

Durch Einwirkung auf die Benzaminsäure hat der Verf. eine in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche orangegelbe krystallinische Säure von der Zusammensetzung $C_{24}H_{11}N_3O_8$ dargestellt, welche mit Alkalien krystallinische Salze giebt und zweibasig ist. Er erläutert ihre Entstehung durch das Schema:

$$\underbrace{C_{24}H_{14}N_2O_8}_{\text{2 Aeq. Benzamins.}} + \ddot{\ddot{N}} = C_{24}H_{11}N_3O_8 + 3\dot{H}.$$

Da aber die Benzaminsäure aus $C_{14}H_7NO_4$ besteht, so scheint hier ein Druckfehler im Kohlenstoffgehalt vorzuliegen, wenn nicht überhaupt die Art der Einwirkung der salpetrigen Säure eine ganz andere ist. Wir müssen weiteren Erklärungen des Verf. darüber entgegensehen.

Anilin in alkoholischer Lösung wird durch salpetrige Säure in eine schwache Basis von der Zusammensetzung $C_{24}H_{11}N_3$ verwandelt, die leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich ist. Ihre Bildung geschieht so:

$$2.C_{12}H_7N + \ddot{\ddot{N}} = C_{24}H_{11}O_3 + 3\dot{H}.$$

Nitranilin, erhalten durch Reduction aus Dinitrobenzol, liefert eine in schönen rothen Nadeln krystallisirende Substanz $C_{24}H_9N_5O_8$, welche mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wieder Nitranilin, mit Chlor und Brom neue krystallinische Producte giebt. Ihre Bildung findet so statt:

$$2\left[C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\(NO_4)\\H_2\end{Bmatrix}N\right] \text{ und } \ddot{\ddot{N}} = C_{24}H_9N_5O_8 \text{ und } 3\dot{H}.$$

XXVIII.

Ueber den Bau und die Bestandtheile der Kleberbläschen (Kleberkörnchen) in Bertholletia, deren Entwickelung in Ricinus, nebst einigen Bemerkungen über Amylonbläschen.

Von

O. Maschke.

(Im Auszuge aus der Botan. Zeitung. 1859. No. 49—52.*)

Ein Schnitt aus dem Kern der Bertholletiafrucht (Paränüsse — *Noces de Maranhao*) zeigt die Zellen erfüllt mit fettem Oel und einer bedeutenden Anzahl von Körnchen, die so lose eingebettet liegen, dass es zur Herstellung eines instructiven Objectes nöthig ist, den Schnitt nicht zu zart zu machen und *nicht* mit Oel zu befeuchten; letzteres ist in dem zerschnittenen Zellgewebe so reichlich vorhanden, dass es bei Anwendung eines Deckgläschen fast immer zur Einhüllung genügt. Die Mannigfaltigkeit jener Körnchen an Form und Grösse ist sehr bedeutend, aber trotz dieser Verschiedenheit erkennt man bald eine Uebereinstimmung in ihrem Bau und in ihren Reactionen; sie verändern sich z. B. durch Einwirkung des Wassers sehr stark, indem sie sich zum Teil lösen; noch leichter werden sie bis auf gewisse Theile von Ammoniak und Essigsäure aufgenommen, und Jod sowohl wie Pigmente färben (namentlich die mit Alkohol behandelten Körnchen) bis auf bestimmte Stellen intensiv etc.

Hartig, der die Eigenthümlichkeit dieser Körnchen zuerst erkannte und ihr Verhalten beschrieb (Bot. Zeitung 1855. p. 881; 1856. p. 257 etc.), bezeichnete sie mit dem Namen Klebermehlkörnchen. Er gab zur Isolirung der-

*) Hinsichtlich der Abbildungen müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen. D. Red.

selben eine recht zweckmässige Methode an, die im Wesentlichen mit der Darstellung der Kartoffelstärke übereinstimmt.

Ich habe mich bei vorliegender Untersuchung derselben Darstellungsweise mit nur geringer Abänderung bedient. Die Kerne wurden nämlich auf einem Reibeisen zerrieben und auf einem ausgespannten Seihetuch, von nicht zu dichter Beschaffenheit, unter fortwährendem Rühren mittelst eines Spatels, so lange mit Provencer Oel ausgewaschen, bis das Ablaufende nicht mehr stark getrübt erschien. Die Waschflüssigkeit wurde zum Absetzen bei Seite gestellt und dann das über dem Sediment stehende klare Oel vermittelst eines Hebers so vollständig, wie möglich abgezogen. Auf den Rückstand wurde nun sofort Aether gegossen und dieses nach vorhergegangenem Absetzen und Abziehen der klaren Aetherschicht so lange wiederholt, bis der auf Papier verdunstende Aether keinen Fettfleck erzeugte. Nun hätte man das in Aether suspendirte Klebermehl auf ein Filtrum giessen, den Aether abtropfen lassen und das Ganze zum Ueberfluss unter die Presse bringen können; ich zog es jedoch für meine Untersuchungen vor, den Aether schliesslich mittelst eines Hebers so viel als möglich zu beseitigen und den Rückstand in einer flachen Schale der freiwilligen Abdunstung zu überlassen; man erhält dann zwar kein Pulver, sondern (wenn der Aether nicht zu wasserhaltig war) einen zusammenhängenden, leicht zerbröckelnden Kuchen, der für die chemische Untersuchung jedoch ganz geeignet ist. Zu den mikroskopischen Untersuchungen wandte ich dagegen das noch in Aether suspendirte reine Klebermehl an, von dem ein Tropfen, mit einem Glasstabe auf das Objectglas gebracht, eine reichliche Anzahl von Körnchen darbot. Um jedoch möglichst grosse und günstige Objecte zu erhalten, wurde das Klebermehl unter Aether noch einer wiederholten Schlemmung unterworfen, eine Methode, die ich schon bei meiner Untersuchung der Weizenstärke (dies. Journ. LVI, 400) anwandte. Stehen die Kleberkörnchen einige Zeit mit dem Aether in Berührung, so nimmt ihre Löslichkeit, ihr Zerfallen in Wasser allmählich ab, und

nach längerer Zeit, z. B. einem Jahre, sind sie beinahe so unempfindlich gegen Wasser, als wären sie mit Alkohol behandelt worden.

Es ist dieses Verhältniss von grossem Vortheil für die Untersuchung unter Wasser, indem hierdurch ein Mittel gegeben ist, die Structurverhältnisse mit aller Muse zu studiren. Die Farbe des in Aether suspendirten Klebermehls ist anfangs weiss, tritt aber die Unempfindlichkeit gegen Wasser — die Coagulation ein, so erhält es einen Stich in das Bräunliche.

Was die Ausbeute anbetrifft, so beträgt diese für 100 Th. Paränüsse, die fast genau 50 Th. Kerne liefern, 5,5 Th. Klebermehl.

Der Gehalt der Paränüsse an Klebermehl ist aber jedenfalls bedeutender, da einestheils nicht alle Zellen durch das Reibeisen zerrissen, andern Theils nicht alle Kleberkörnchen durch das dickflüssige, fette Oel herausgewaschen werden; vielleicht steigt die Ausbeute schon bei Anwendung von Aether oder Benzin als Waschflüssigkeit.

I. Mikroskopische Untersuchung der entwickelten Kleberbläschen.

Unter Oel betrachtet, zeigen die isolirten geschlemmten Kleberbläschen im Allgemeinen folgende Verhältnisse:

Die äusserste wahrnehmbare Schicht des Kornes erscheint verhältnissmässig sehr schmal, bricht das Licht mit röthlichem Schimmer und scheint zum Theil die Hüllhaut des Kleberkörnchen darzustellen; von ihr umgeben ist eine Masse, die bald vollständig krystallisirt, bald nicht krystallisirt erscheint, oft aber beides zugleich ist; sie bildet die Klebermasse (Aleuronmasse) Hartig's und ist dadurch, dass sie das Licht etwas grünlich bricht, leicht von dem noch vorhandenen andern Bestandtheile, der hinsichtlich seiner Form eine fast eben so bedeutende Unregelmässigkeit als das ganze Korn selbst besitzt, zu unterscheiden. Dieser andere Bestandtheil, der Weisskern Hartig's, erscheint wiederum im röthlichen Licht und ist in die Klebermasse entweder als einzelnes grösseres Korn

oder als grössere oder kleinere Körnchen eingebettet, oder sitzt der Masse an irgend einer beliebigen Stelle auf.

Beobachtet man die durch Aether coagulirten Kleberkörnchen unter *Wasser*, so tritt zu den bezeichneten Verhältnissen noch ein anderes hinzu. Der Weisskern erscheint jetzt, vermöge starker Lichtbrechung, in seiner Peripherie meist ganz dunkel und scheidet sich dadurch scharf von einer oft ziemlich breiten, hellröthlichen Zone, die erst durch Aufquellen in dem Wasser sichtbar geworden ist. Oft findet man auch in den coagulirten Kleberkörnchen, getrennt von den Weisskernen, und mit diesen nicht zu verwechseln, bald grössere bald kleinere Kügelchen von demselben optischen Verhalten wie jene leichte Weisskern-Zone, also von röthlichem Licht.

Durch mikroskopische Betrachtung des Kleberkornes wurden also hauptsächlich folgende drei Bestandtheile unterschieden:

A. Die Hülle.
B. Die Klebermasse.
C. Der Weisskern mit seiner Zone.

A. Die Hülle des Kleberkornes.

Die schmale äusserste Schicht, die man an den Kleberkörnchen beobachtet, ist nach Aussen und Innen scharf begrenzt, lässt sich aber meistens nur bei einer gewissen Lage und Stellung im ganzen Umkreise derselben verfolgen; liegt z. B. das Object so, dass man von dem Weisskerne und der Klebermasse nur die Seitenansicht gewinnt, so sieht man in der Regel dort, wo der Weisskern sich befindet, nichts von jener schmalen äussersten Schicht. Setzt man zu coagulirten Kleberkörnchen Jod oder Pigmente, so erscheint die äusserste Schicht ebenfalls gefärbt; lässt man aber vorher Ammoniak einwirken, wodurch die Körnchen, je nach der Menge des hinzugefügten Ammoniaks, mehr oder weniger stark aufquellen, und fügt dann erst Jod oder Pigmente hinzu, so erscheint die jetzt zartere äusserste Schicht entweder nur schwach gefärbt oder farblos (was schwer zu entscheiden ist), während das Innere noch eine stark farbeanziehende Kraft besitzt. Bei

Körnchen, die im Aufquellen durch Ammoniak noch nicht zu weit vorgeschritten sind, lässt sich bei einer Prüfung durch Cochenilleauszug, durch eine ganz geringe Aenderung der Einstellung des Mikroskopes, unterhalb der äussersten Schicht noch eine sehr zarte, farblose zweite Schicht erkennen. Aehnlich wie Ammoniak, nur, wie es scheint, energischer wirkt Kupferoxydammoniak; ein späterer Zusatz von Pigmentlösung zeigt ganz deutlich, dass eine äusserste Schicht unversehrt geblieben ist, vollständig das Ansehen einer Membran angenommen hat und oft ziemlich stark contrahirt erscheint; sie färbt sich auch in diesem Falle nicht durch Cochenille, während der übrige Theil des Korns, mit Ausschluss der Weisskerne, mehr oder weniger roth erscheint, je nachdem die zum grössten Theil verflüssigte Klebermasse entweder vollständig oder nur zum Theil herausgetreten ist; auch die zarte zweite Schicht ist an den nicht zu stark ausgedehnten Körnchen an vielen Stellen sehr scharf zu erkennen.

Behandelt man endlich *nicht* coagulirtes Klebermehl mit Wasser, so bleibt als Rückstand einer Einwirkung, die ich weiter unten ausführlich beschreiben will, eine Hülle, die Weisskerne und der in dem Kleberkorn etwa liegende Krystall; die Hülle erscheint dann in der Regel ganz unverkennbar als zarte, zuweilen sehr unregelmässig und stark contrahirte Membran, die sich auf Zusatz von Jod und Pigmenten nicht im Geringsten färbt.

Da nun aber die äusserste Schicht des Kleberkornes ursprünglich weit dicker erscheint als die nach der Behandlung mit Wasser zurückbleibende Membran, da sie ferner durch Pigmente gefärbt wird und in der Regel nicht den ganzen Umkreis des Kleberkornes einnimmt, und da endlich hinter dieser äussersten Schicht eine sehr zarte zweite Schicht beobachtet werden kann, so scheint das ganze Verhältniss nur dadurch erklärt werden zu können, dass zwischen einer äussersten Membran und einer sehr zarten zur Klebermasse gehörigen zweiten Membran noch eine dünne Lage farbeanziehender Zwischensubstanz befindlich sei, die erst durch die Einwirkung des Wassers beseitigt wird.

Es fragt sich nun vor Allem, von welcher Natur denn wohl die beobachtete äusserste Membran sei?

Ist irgend eins der in den Zellen vorkommenden verschiedenartigen Bläschen geeignet, uns in Zukunft eine klare Einsicht über die Natur ihrer Membranen zu verschaffen, so glaube ich, dass es eben das Kleberbläschen sei, dessen Inhalt man durch Anwendung von nicht zu stark wirkenden Reagentien, wie verdünntes Ammoniak und Essigsäure, fast vollständig entfernen und dadurch die Membranen selbst isoliren kann. Ich habe zuvörderst durch nachfolgende mikrochemische Untersuchung mich diesem Ziele zu nähern gesucht und bin zu dem Schlusse gelangt, dass (dies. Journ. LXXVI, 47) die Hüllhaut der Kleberbläschen mit der *Korksubstanz*, d. h. der Substanz, aus welcher, der Hauptsache nach, das Korkgewebe, die Cuticula der Pflanzen und die Schale der Kartoffeln etc. bestehen, grosse Aehnlichkeit haben.

Mitscherlich stellt in seiner Arbeit „über die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle" (Bericht der Acad. d. Wissensch. zu Berlin 1850. p. 102—111; Chem. Centralblatt 1850. p. 385) als Kriterium für die Korksubstanz folgendes Verhalten auf:

„Concentrirte Schwefelsäure, welche Cellulose sogleich auflöst, wirkt erst nach sehr langer Zeit auf diese Substanz ein; dickere Zellwände widerstehen länger als dünnere; zuletzt besonders beim Erwärmen werden braun gefärbte Producte gebildet."

„Durch Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. wird sie noch unter dem Kochpunkte des Wassers oxydirt; zuerst schwellen die Zellen auf und das Product ist dann in Kali löslich, bald trennen sich die Zellen von einander, und durch längere Einwirkung von Salpetersäure bildet sich eine Reihe von Säuren, deren Endglieder Korksäure und Bernsteinsäure sind etc."

Hierzu kommt nun noch nach Cramer (Vierteljahrsschrift d. naturf. Gesellsch. zu Zürich 1857; Chem. Centralblatt 1858. p. 51) die völlige Indifferenz gegen Kupferoxydammoniak. Ich kann dieses Verhalten durch besonders dazu angestellte Versuche zum Theil bestätigen; gesäu-

berte Kartoffelschalen und zarte Schnitte von Medicinpfropfen zeigten nach vielstündiger Einwirkung des Reagens keine optisch erkennbare Veränderung der Substanz, während schwedisches Filtrirpapier sich nach kurzer Zeit gelöst hatte. Dass die Membranen der Kleberbläschen sich in Kupferoxydammoniak nicht lösen und aufquellen ist schon mitgetheilt worden (p. 153). Werden coagulirte Kleberbläschen mit $\ddot{S}\dot{H}_2$ ohne Wasserzusatz unter dem Mikroskop zusammengebracht, so schwellen dieselben stark auf, indem sie sehr durchsichtig und weich werden, während ihre Hüllhaut vollständig unversehrt bleibt; erhitzt man das Objectglas über einer Lichtflamme, so scheint der Inhalt der Bläschen theilweise auszuströmen, ohne dass eine Zerstörung der Membran zu bemerken wäre.

Ganz ähnlich verhält sich englische Schwefelsäure; das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis der theilweise herausgepresste Inhalt sich bräunlich färbte, die Membran jedoch blieb farblos, unversehrt, und schien nur in geringem Grade aufzuquellen, wenigstens nahmen ihre Linien an Schärfe ab. Mit der Zeit bildeten sich in der Flüssigkeit Krystalle, die wahrscheinlich aus der Vereinigung der Schwefelsäure mit den anorganischen Bestandtheilen der Kleberbläschen herrührten.

Nimmt man Salpetersäure von 1,2 sp. G. und bringt ohne weiteren Wasserzusatz coagulirte Kleberbläschen auf einem Objectglase damit zusammen, so färben sie sich nach längerer Zeit gelblich und werden weich, ohne dass sie sonderlich aufquellen; die in den Kleberbläschen enthaltenen Krystalle nehmen dabei ein granulöses Aussehen an; die Membranen aber bleiben selbst nach längerer Zeit unverändert. Wird das Object erwärmt, so fangen sich die Bläschen an auszudehnen; aber erst bei stärkerem Erhitzen strömt der Inhalt heraus, wobei die Membranen vorläufig unversehrt erscheinen. Wird das Erhitzen wiederholt, so fangen die Membranen an aufzuquellen und entziehen sich endlich der Beobachtung.

Erhitzt man eine grössere Quantität Klebermehl in einem Wasserbade mit Salpetersäure von 1,2 sp. G., so

erfolgt in kurzer Zeit eine gelbe Lösung, in der Flocken umherschwimmen; diese Flocken jedoch erweisen sich unter dem Mikroskope als Stückchen von dem Zellgewebe der Paränuss; von den Bläschenmembranen ist dagegen keine Spur zu entdecken.

Auch durch concentrirte Aetzkalilauge wird die Membran nicht gelöst, so wie auch durch Chlorzinkjodlösung nicht die geringste Bläuung eintritt.

Die Resultate dieser Untersuchung weisen also in der That auf Korksubstanz hin; doch sind die Reactionen keineswegs von einer solchen Beschaffenheit, dass man über jeden Zweifel erhoben wird; voraussichtlich wird nur durch ein makrochemisches Studium die Frage zu einem befriedigenden Schlusse gebracht werden können, und es erscheint, wie schon erwähnt, gerade in diesem Falle die Ausführung einer solchen makrochemischen Untersuchung mit nicht unüberwindlichen Schwierigkeiten verknüpft zu sein, namentlich da die Oxydationsproducte des Korkes durch Salpetersäure so eigenthümlicher Art sind.

Ich kann nicht unterlassen hier auf eine meiner früheren Bestimmungen über die Natur der Membran von Amylonbläschen zurückzukommen. Ich stellte (dies. Journ. LVI, 403; LXI, 1) die Behauptung auf, dass diese Membran aus Cellulose bestehe, und gelangte zu diesem Schluss durch die Erscheinungen, welche die Einwirkung von Jod und Schwefelsäure auf die durch Kochen zerplatzten Bläschen hervorrief; allein meine späteren Untersuchungen haben mir gezeigt, dass eine Bläuung durch diese Reagentien nur dann eintritt, wenn noch etwas Amylon den Membranen anklebte. Der Versuch gelingt nach einiger Uebung recht gut; Hauptsache ist, dass man nur sehr wenig Amylon nimmt, etwa so viel, dass das Wasser nur leicht getrübt erscheint, und dass man das Kochen nicht zu kurz aber auch nicht zu lange währen lässt, da im ersteren Falle nicht alles Amylon herausgespült, im letzteren aber die Membran, so zu sagen, zerkocht wird.

Die Farbe der zerplatzten und entleerten Bläschen ist auf Zusatz von Jodkalium-Jodlösung allein, bei gehörig ausgeführtem Versuch, eine sehr lichte, schmutzig-bräun-

liche; setzt man ausserdem concentrirte Schwefelsäure hinzu, so entsteht zuerst eine Contraction der Membranen unter dunkler Färbung, alsbald tritt aber eine Ausdehnung unter licht hellbrauner Färbung ein, die endlich erbleicht und ganz erlöscht, indem die Membran, ohne eine Bläuung zu zeigen, fast unmerklich zergeht; klebte jedoch der Membran Amylon an, was sich durch eine stärkere schmutzig-braune, fast in leises Violett sich ziehende Färbung mit Jodkalium-Jod zu erkennen giebt, so bleibt dieses nach dem Zergehen der eigentlichen Membran als eine mehr oder weniger intensive, schön blaue Schicht zurück, die der weiteren Einwirkung der Schwefelsäure einen bedeutenden Widerstand zu bieten scheint*). Nimmt man bei dieser Prüfung einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure, so zerfällt die Membran, nachdem sie rothbraun geworden, sofort zu sehr kleinen Partikelchen, ohne vorher farblos zu werden.

Die Membran der Amylonbläschen scheint sich in diesem Versuche von der der Kleberbläschen durch ihre leichte Löslichkeit in Schwefelsäure zu unterscheiden, und in der That löste dieselbe Säure, welche die Membran der Kleberbläschen unversehrt liess, das ganze Amylonbläschen ohne Spur eines Rückstandes auf; allein der Gedanke ist so verlockend und liegt so nahe, dass man für alle bläschenartige Gebilde der Pflanzenzelle dieselbe Membransubstanz annimmt, eben so, wie man für die vollkommen ausgebildeten Zellen fast des ganzen Pflanzenkörpers Cellulose als Hauptsubstanz ihrer Wandung annimmt, dass man sich eher versucht fühlt, jene leichte Löslichkeit der Amy-

*) In meiner ersten Arbeit über Amylonbläschen stellte ich als Hauptunterschied des unlöslichen Amylons und der Cellulose bei der Reaction mit Jod und Schwefelsäure auf, dass ersteres sich bei seinem Blauwerden sofort verflüssige. Das ist nur theilweise richtig! nur wo die himmelblau gewordene Stärke mit ganz concentrirter Säure in Berührung kommt, weist das Mikroskop eine Verflüssigung nach, daher bleiben die unter dem Deckgläschen entfernter liegenden Stückchen des Jodamylons unversehrt; beim Rühren und gelindem Drücken des Gläschens vereinigen und breiten sie sich zu hautartigen Stückchen aus.

lonbläschen in concentrirter Schwefelsäure einer grössern Zartheit oder einer geringeren Dichtigkeit derselben zuzuschreiben.

Die Existenz der Membran bei den Amylonbläschen lässt sich übrigens auch durch folgenden Versuch in sehr schöner und ausserordentlich leichter Weise darthun: man befeuchtet z. B. Weizenstärke mit so viel Alkohol (0,810 sp. Gew., dass dieselbe nach Auflegung des Deckgläschens vollständig von demselben bedeckt ist; alsdann fügt man einen Tropfen concentrirte Aetzkalilösung hinzu und dann dunkle Jodkalium-Jodlösung. Nun sieht man sehr deutlich die äussere Membran von dem Inhalt aufgehoben und zwar schmutzig-bräunlich gefärbt, während der Inhalt blau erscheint; oft jedoch ist der Inhalt ganz herausgetreten. Die eingeschachtelten Membranen sind durch diesen Versuch nur selten und dann ebenfalls von schmutzig-bräunlicher Farbe zu erkennen; dagegen zeigt der in diesem Journal, LVI, 404, von mir angegebene Versuch die ineinandergeschachtelten Bläschen sehr deutlich, nur sind die Erscheinungen nach dem Obigen so zu deuten, dass nicht die eingeschachtelten Bläschenmembranen selbst die blaue Farbe erzeugen, sondern das daran haftende zum Theil nicht verflüssigte Jodamylon.

B. Die Klebermasse.

Die verschiedene Beschaffenheit der Klebermasse in den einzelnen Kleberbläschen ist schon oben erwähnt worden. Sowohl die Krystalle wie die amorphen Massen werden durch Jod und Pigmente intensiv gefärbt, doch tritt bei den letzteren die vollständige Färbung weit schneller als bei den ersteren ein, wie das leicht bei den coagulirten Kleberkörnchen zu verfolgen ist. Im Verhalten zu Wasser dagegen findet ein sehr wesentlicher Unterschied statt; die amorphen Massen lösen sich ausserordentlich leicht, während die Krystalle beinahe unverändert bleiben. Bringt man also *nicht* coagulirte Kleberkörnchen mit Wasser zusammen, so erhält man ausser den Membranen und Weisskernen auch noch die Krystalle im Rückstande. Der Vorgang hierbei ist in seinen Einzelheiten folgender:

Zuerst vergrössert sich das Korn, alsdann verflüssigt sich dasselbe theilweise und zwar *noch ehe das Wasser das Körnchen selbst erreicht hat.* Bei der Schnelligkeit, mit der das Wasser zwischen Deck- und Object-Glas eindringt, erscheint dieses kaum glaublich, doch habe ich dieses Verhalten sehr oft beobachtet, und ist ausserordentlich deutlich und bequem dann zu erkennen, wenn sich beim Hineindringen des Wassers ein Luftbläschen gebildet hat, in welchem die Objecte vor der wirklichen Berührung mit Wasser längere Zeit geschützt bleiben. Hier nun zeigt es sich unverkennbar, dass die Kleberkörnchen schon in einer bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre zu erweichen und zu zerfliessen vermögen. Zuerst bildet sich eine schmale Zone einer Flüssigkeit um jedes einzelne Körnchen, die nach und nach breiter wird, das ganze Körnchen einnimmt, sich endlich verflacht und mit den nachbarlichen Massen zusammenfliesst. Von der Membran ist wegen der stark lichtbrechenden Kraft der flüssig gewordenen Masse nichts zu bemerken; *nach und nach treten aber kleine Kügelchen schwimmend in derselben auf, die später wieder verschwinden*, so dass schliesslich nichts weiter aus der verflachten Flüssigkeit hervorragt, als die Weisskerne und die etwa vorhandenen Krystalle.

Derselben Untersuchung im Innern einer Luftblase unterwarf ich Kleberkörnchen, die mehrere Monate bis zu 1 Jahre in Aether gelegen hatten; dann zerfloss allerdings nicht das ganze Korn, immer aber bildete sich eine mehr oder weniger schmale, das Licht stark brechende, flüssige Zone im Umkreise des Kornes. Jedenfalls musste dieses Verhalten also von einem Stoffe herrühren, der durch Einwirkung des Aethers sein Löslichkeitsverhältniss gegen Wasser nicht verändert hatte. Weiter unten werde ich nachweisen, dass *Rohrzucker* und *Gummi* in den Kleberkörnchen vorhanden ist, und in der That zeigen diese Stoffe, wenn man sie im gepulverten Zustande anwendet, wodurch sie eine grosse Anziehungsfläche darbieten, das vorhin beschriebene Verhalten, mag man nun den Versuch im

Grossen unter einer Glasglocke oder im Kleinen unter dem Mikroskop ausführen.

Geht der an das Deckgläschen gebrachte Wassertropfen über die Kleberkörnchen hinweg, kommt also das Körnchen direct mit Wasser in Berührung, so dehnt sich dasselbe noch stärker aus, es zerfällt aber, wenigstens in sehr vielen Fällen, nicht momentan, sondern zeigt dann ein Gewirr von schwarzen Linien, von denen es mehr oder weniger undurchsichtig gemacht wird, und nur die Stellen, welche von den grossen Weisskernen und Krystallen eingenommen werden, bleiben durchsichtig. Durch fernere Einwirkung des Wassers auf das undurchsichtig gewordene Korn treten nun folgende Erscheinungen auf: entweder zerplatzt das Korn an irgend einer Stelle seines Umkreises und es treten äusserst kleine, runde, oft aber sehr verschieden geformte Weisskernchen heraus, die mit drehender und tänzelnder Bewegung in der umgebenden Flüssigkeit schwimmen und sich nach und nach ausbreiten (zuweilen nehmen dieselben schon innerhalb des Kornes eine Bewegung an, wodurch ein fortdauerndes, seltsames Gewühl entsteht), — oder die Kleberkörnchen bleiben eine Zeit lang ohne sichtbare Veränderung, dann aber zeigt sich das, was andere Forscher vielleicht mit dem Namen Vacuolen bezeichnen würden. Die das Licht röthlich brechenden Vacuolen vergrössern sich nach und nach, pressen sich und scheinen in einander zu fliessen, alsdann nehmen sie wieder an Volumen ab, bis nichts von ihnen zu sehen ist.

Mag nun die eine oder die andere Veränderungsweise eintreten, als Endresultat der Wassereinwirkung bleibt, wie schon erwähnt, nach längerer oder kürzerer Zeit immer die Hüllhaut des Körnchen zurück, dann ein Theil der Weisskerne und endlich der etwa vorhandene Krystall.

Wir wollen nun zuvörderst untersuchen, was erstens die kleinen transitorischen Kügelchen der in einer feuchten Atmosphäre zerfliessenden Kleberkörnchen und dann was die Vacuolen zu bedeuten haben. Folgender Versuch bringt uns sehr leicht diese Kügelchen in grösseren Massen und möglichst getrennt von den übrigen Bestand-

theilen zur Erscheinung. Man lässt nämlich einen Tropfen von frisch dargestelltem in Aether suspendirtem Klebermehl vermittelst eines Glasstäbchen auf das Objectglas fallen; nach der Verdunstung des Aethers bleibt ein zusammenhängender Ring von Klebermehl zurück, in dessen freie Mitte ein Tropfen Wasser gebracht wird; nun legt man das Deckgläschen darüber, stellt das Mikroskop ein und fügt endlich noch etwas Wasser an den Rand des Deckgläschen. Die Beobachtung zeigt nun, dass eine Menge von Kügelchen, die das Licht nicht sehr stark brechen, von dem äusseren Rande des Kleberringes unter lebhafter Molekularbewegung herabströmen. Die Grösse derselben, die anfangs bedeutend variirt und oft bis zur Unmessbarkeit herabsinkt, nimmt bedeutend zu, viele vereinigen sich, wie etwa Oeltröpfchen, zu grösseren, unregelmässigen, abgeflachten und dann blasser aussehenden Figuren, so dass es scheint, als besässen sie keine Membran; und doch möchte an der Existenz der letzteren, die von zartester Beschaffenheit sein mag, nicht zu zweifeln sein, weil bei der leichten Löslichkeit derselben in Wasser (wie wir gleich sehen werden) das Auftreten in gesonderten Kügelchen nicht zu erklären wäre. Man kann diese Kügelchen, welche dasselbe Aussehen, wie die eben erwähnten Gebilde haben und offenbar mit ihnen identisch sind, mit Leichtigkeit von den kleinsten Weisskörnchen (auch abgesehen von dem grösseren Lichtbrechungsvermögen der letzteren) durch einen Zusatz von Ammoniak unterscheiden, wodurch sie sofort verschwinden, während dagegen die Weisskerne unverändert zurückbleiben. Aber auch Wasser als zweiter Tropfen an den Rand des Deckgläschen gebracht, wirkt ausserordentlich energisch ein. Die zusammengeflossenen wie die noch isolirten Kügelchen erscheinen beinahe augenblicklich getüpfelt; bei den isolirt gebliebenen Kügelchen bemerkt man sehr oft nur einen Punkt. Die Punkte gehen nach und nach zu hellen, das Licht röthlich brechenden, scharf umgrenzten Erweiterungen — in Vacuolen über, und man bemerkt nun mit Ueberraschung, dass also den soeben untersuchten Kügelchen jene oben beschriebene Vacuolenbildung ihren Ur-

sprung verdankt. Die bis aufs Aeusserste ausgedehnten so merkwürdig veränderten Kügelchen verharren entweder ziemlich lange in diesem Zustande oder platzen bald; das letztere schliesse ich aus dem allmählichen Zusammensinken und Erblassen des Objectes, so dass nur ein matt begrenzter Ring oder kreisförmige Fläche (die Membran?) zurückbleibt. Gegen Jod und Pigmente verhalten sich die Kügelchen vor ihrer Erweiterung so wie die Klebermasse im Allgemeinen, d. h. sie färben sich nach einiger Zeit und zwar durch Cochenilleflüssigkeit intensiv roth; ihre Erweiterungen (Vacuolen) dagegen scheinen sich nicht zu färben. Wir haben also in diesen Kügelchen zwei verschiedene Substanzen zu unterscheiden, von denen die eine sich wie Proteïnsubstanzen verhält, während die andere, welche zur Bildung der Erweiterungen (Vacuolen) Veranlassung giebt, der Cellulosegruppe angehören und aus löslichem Schleime (Gummi) und Zucker bestehen mag.

Es scheint nun aber, dass die ganze amorphe Klebermasse aus diesen Kügelchen zusammengesetzt ist, und ich füge noch die nicht unbegründete Vermuthung (p. 153) hinzu, dass dieser Complex von Kügelchen in jedem Kleberkorne noch von einer besondern Membran umhüllt ist, von deren Existenz wir bei der Betrachtung der Gesammthülle Andeutungen in Form jener zweiten, äusserst zarten, durch Jod und Pigmente sich nicht färbenden Schicht (p. 153) erhalten haben.

Durch Behandlung der Kleberkörnchen mit Aether oder Alkohol ändert die amorphe Klebermasse, wie schon anfangs berichtet, ihre Löslichkeit gegen Wasser, und geht dadurch offenbar in einen coagulirten Zustand über, in welchem sie auch gegen Ammoniak ihre leichte Löslichkeit eingebüsst hat.

Die Kleberkrystalle, die entweder von amorpher Klebermasse umgeben oder fast frei im Kleberkörnchen liegen, gehören dem tesseralen System an, und es hält nicht schwer, die regelmässigsten Oktaëder, Tetraëder, aber auch 6seitige Tafeln und ganz besonders spitze Rhomboëder nachzuweisen, welche letzteren offenbar dadurch aus einem

Oktaëder entstanden sind, dass zwei gegenüberliegende Oktaëderflächen durch Wachsen der sie begrenzenden übrigen Flächen verschwunden sind; nur zuweilen merkt man von jenen noch Andeutungen, indem die entstandene Spitze ein wenig abgestumpft erscheint. Auf den ersten Blick scheint es, als wenn sie, wie man es den Krystallen des regulären Systems zuschreibt, das polarisirte Licht nicht afficiren, doch findet in der That eine schwache Doppelbrechung statt, über die ich weiter unten ausführlicher berichten will.

Dass diese Krystalle wirklich organischer Natur sind und der Hauptsache nach aus einer Proteïnsubstanz bestehen, lässt sich schon unter dem Mikroskop mit grösster Wahrscheinlichkeit nachweisen, da sich dieselben auf Zusatz von Ammoniak, Kalkwasser oder Essigsäure sofort lösen und durch Jod und Pigmente, wie schon früher erwähnt, intensiv färben.

Die Unveränderlichkeit der Krystalle in kaltem Wasser ist schon besprochen worden p. 157, doch hat dieses Verhalten seine gewissen Grenzen; lässt man z. B. eine nicht zu geringe Menge Wasser einwirken, so werden die Krystalle rissig und quellen ein wenig auf, und in grossen Mengen Wasser lösen sie sich sogar nach längerer Zeit, denn lässt man sie zwischen Deck- und Object-Glas vermittelst eines Baumwollenfadens, dessen beiden Enden in Wasser tauchen, viele Tage lang mit demselben in Berührung, so ist schliesslich nichts mehr von ihnen zu entdecken. Ein Zerfallen der Krystalle in unregelmässige grössere oder kleinere Stücke habe ich nur dann beobachten können, wenn das Wasser zwischen Deck- und Object-Glas einzutrocknen begann.

Ist das Kleberkörnchen durch Maceration mit Aether oder Alkohol fast ganz unempfindlich gegen Wasser geworden, so haben die darin befindlichen Krystalle ihre Auflöslichkeit in Ammoniak dagegen noch bewahrt; sie werden nach vorhergegangener Aufquellung allerdings weit langsamer, als zuvor, aber doch endlich vollständig verflüssigt und dann herausgepresst, daher dann bei späterem Zusatz von Pigmentlösung ihr von scharfen, nach

Innen gebogenen Linien begrenzter Ort fast ganz ungefärbt bleibt; sehr deutlich kann man den ganzen Vorgang bei Anwendung von Aetzkali, das energischer als Ammoniak wirkt, beobachten.

Behandelt man coagulirte Kleberkörnchen, welche Krystalle enthalten, mit Chlorzinkjodlösung, so färbt sich vorzugsweise der Krystall gelbbräunlich; es hebt sich an der Peripherie derselben eine Schicht ab, die fast die Vorstellung einer aufgequollenen Membran erregt; die Krystallmasse erscheint dann punktirt, diese Punkte vergrössern sich und erscheinen endlich als kleine blasenförmige, das Licht röthlich brechende Räume; setzt man nun Wasser hinzu, so zieht sich in der Regel der veränderte Krystall zusammen und erscheint zuweilen als kugelförmige Masse, während die Winkel seines noch immer geradlinig begrenzten Raumes dadurch frei werden.

Eben so merkwürdig, wie die Einwirkung der Chlorzinkjodlösung ist die der Phosphorsäure auf die Krystalle der coagulirten Kleberbläschen; während das ganze Bläschen anschwillt, zeigt sich in der Mitte des Krystalles (die Lage wurde durch Rollenlassen des ganzen Bläschen festgestellt) eine durchsichtige, das Licht röthlich brechende Stelle, diese nimmt an Grösse immer mehr zu, bis endlich ein Platzen des Bläschen erfolgt.

Die beschriebenen Reactionen weisen darauf hin, dass wir es hier nicht mit einem gewöhnlichen Krystall zu thun haben, der in allen seinen Theilen aus einer und derselben Substanz besteht; man gelangt vielmehr, namentlich durch die Chlorzinkjodreaction zu der Vermuthung, dass jene Krystalle aus einem mit einer Hüllhaut versehenen Complex von kleinen Krystallen oder vielmehr von kleinen Kügelchen (Bläschen?) bestehen, deren Proteïnsubstanz krystallinische Beschaffenheit angenommen und die vielleicht in derselben Weise und aus denselben Bestandtheilen, wie die Kügelchen der amorphen Klebermasse zusammengesetzt sind.

Diese Vermuthung findet überdiess ihre Unterstützung in den Erscheinungen, welche das in Alkohol aufbewahrte Klebermehl von Ricinus gegen Ammoniak zeigt. Diese

Erscheinungen ändern sich etwas, je nachdem die Kleberbläschen vorher in Wasser aufgeweicht sind, oder nicht, und je nachdem man auf den Zusatz von Wasser nur allein Ammoniak oder Ammoniak abwechselnd mit Wasser anwendet. Fügt man also zu den Kleberbläschen, nachdem der Alkohol eben verdampft ist, Wasser hinzu und bringt dann sofort Ammoniakflüssigkeit an den Rand des Deckgläschen, so fängt jedes Bläschen an aufzuschwellen; man sieht nun unter der ersten allgemeinen Hülle noch eine zweite auftreten, von der man glauben möchte, dass auch sie sowohl den Weisskern, als die Klebermasse umschliesse, allein durch Rollenlassen der Bläschen überzeugt man sich bald, dass diese zweite Hülle die Klebermasse einschliesst und sich demnach von dieser durch Einwirkung des Ammoniak abgehoben hat. Das Volumen der Klebermasse nimmt immer mehr ab, der Rückstand bekommt endlich grosse Aehnlichkeit mit einem Protoblasten (Bot. Zeitg. 1859. p. 196), der sich im Zustande der Verjüngung befindet, bis er endlich in kleine Partikelchen zerfällt, die in Molecularbewegung gerathen und sich schliesslich vollständig lösen. Man erhält nun als Rückstand die Gesammthülle des Kleberkornes, in der ein kleineres Bläschen befindlich ist, das oft noch ziemlich deutlich die Form des von ihm vorher umschlossenen Krystalles zeigt, und zwischen beiden Bläschen liegen endlich in unversehrtem Zustande die Weisskerne. Wiederholt man den Versuch so, dass nach der Verdampfung des Alkohol ein Tropfen Wasser mindestens 10—15 Minuten mit den Kleberbläschen in Berührung gelassen wird, und fügt dann Ammoniak hinzu, so entleert das aufgequollene Kleberbläschen unter sichtbarer Contraction theilweise seinen Inhalt; die zurückbleibende Klebermasse fängt an Schichten im Umkreise zu zeigen, wodurch sie jetzt Aehnlichkeit mit einem Cytoblasten erhält. Setzt man nun Cochenilleauszug hinzu, so sieht man die Schichten sich offenbar nicht mehr gleichmässig und intensiv färben; nach längerer Einwirkung und namentlich auf Zusatz von Wasser werden die Schichten immer schmaler und enger, indem sich der cytoblastähnliche Körper immer mehr con-

trahirt; die jetzt noch erkennbaren Schichten zerfallen, wie es scheint, in Körnchen, die sich auf Zusatz von Pigmentlösung entweder gar nicht, oder sehr wenig färben; es bleibt dann nur noch das mittelste Partikelchen mit einem hellen Punkt, den man übrigens nicht selten schon an den unveränderten Kleberbläschen erkennen kann, auf einige Zeit sichtbar.

Wenn wir nun die Resultate unserer bisherigen Untersuchungen und Vermuthungen über die Gesammt-Klebermasse zusammenfassen, so hätten wir dieselbe also, als eine hüllhäutige Masse, als ein Bläschen zu betrachten, das wiederum ein zweites Bläschen umschliesst, ähnlich wie der Cytoblast den hüllhäutigen Protoblast umgiebt. Beide Bläschen enthalten den Kleber in Form von Kügelchen, die, wahrscheinlich hüllhäutiger Natur, eine Proteïnsubstanz und ferner einen Stoff einschliessen, welcher warscheinlich zur Cellulosegruppe gehört. Die Kügelchen des ersten äussern Bläschen haben sehr häufig ihre Form beibehalten, sind aber einander so nahe gerückt, dass die von ihnen gebildete amorphe Masse durchsichtig erscheint; die Kügelchen des zweiten innern Bläschen besitzen aber sehr oft die Form von Krystallen, die in ihrer Vereinigung einen Krystall derselben Grundform hervorbringen; sie scheinen einen grössern Gehalt an Proteïnsubstanz, als die amorphen Kügelchen zu besitzen, worauf die dunkelbraune Färbung hindeutet, welche bei ihnen eintritt, wenn nach der Einwirkung von Chlorzinkjodlösung noch eine dunkle Jodkalium-Jodlösung angewendet wird; ist dieses wirklich der Fall, so würde die Aehnlichkeit der Klebermasse mit einem Cytoblasten noch mehr hervortreten, da es bekannt ist, dass der Protoblast weit intensivere Proteïnreactionen zeigt, als die ihn umgebende Schicht.

Weiter unten werde ich nachweisen, dass die Proteïnsubstanz der Kleberbläschen hauptsächlich aus Caseïn bestehe; ich werde demnach in der Folge, um Verwirrungen vorzubeugen, dasjenige Bläschen, welches lediglich die amorphen und krystallinischen Caseïnkügelchen und nicht die Weisskerne einschliesst, also nur einen Theil des ganzen

Kleberbläschen bildet, „*Caseinbläschen*“ nennen, und es würde demnach diese Bezeichnung mit dem in der vorliegenden Abhandlung bisher gebrauchten Ausdruck „Klebermasse“ identisch sein.

C. Der Weisskern.

Die Weisskerne sind in jedem Kleberbläschen nicht einzeln, sondern gewöhnlich in grösserer Anzahl vorhanden; bei der Betrachtung unter Oel ist dieses Verhältniss leicht zu übersehen, lässt man dagegen das Kleberbläschen in Wasser zerfallen, so werden nicht allein die grossen, sondern auch sehr kleine Weisskerne sichtbar, die sich unter lebhafter Molecularbewegung in der umgebenden Flüssigkeit verbreiten. Die Form der Weisskerne ist sehr verschieden; während die kleinsten hauptsächlich eine kreisrunde, elliptische oder geigenförmige Figur zeigen, erscheinen die grossen sehr häufig in knolligen, traubenförmigen und mannigfaltig gegliederten Gestalten. In der Regel sind die Weisskerne noch von einer Zone umgeben, und schon oben p. 151 führte ich an, dass man die Existenz derselben bei den coagulirten Kleberkörnchen durch Wasserzusatz nachweisen kann, während beim Auflösen der nicht coagulirten Körnchen keine Spur derselben zu entdecken ist, ein Beweis, dass ihr Inhalt sehr leicht in Wasser löslich sei*).

Ich hatte ferner schon mitgetheilt, dass in den coagulirten auch bald grössere, bald kleinere Kügelchen zu erkennen sind, die unter Wasser dasselbe optische Verhalten, wie die Weisskern-Zone besitzen, und dann es mir

---

*) Die Löslichkeit dieses Inhaltes geht auch aus folgendem Versuche hervor:

Wenn man nämlich Kleberbläschen mit *Alkohol auskocht*, dann mit Wasser bei 100° C. digerirt und sie trocknet, so zeigt sich bei der Betrachtung unter Oel, dass jeder Weisskern mit einer *dunkeln* Zone umgeben ist. Offenbar war also der Inhalt der Zone durch das Wasser entfernt worden, während des Trocknens drang atmosphärische Luft ein und diese bewirkte nun durch ihre starke Reflexion der Lichtstrahlen das Dunkelwerden der Zonen.

gelungen sei, in einem dieser Kügelchen einen sehr kleinen Körper in Molecularbewegung zu sehen.

Der Inhalt dieser Kügelchen ist also eine durch Aether nicht coagulirbare, in Wasser lösliche Substanz, und es erscheint sehr wahrscheinlich, dass sie dieselbe Zusammensetzung besitze, wie die der Weisskernzone.

Wenn nun aber der Inhalt der Zone in Aether und in Alkohol nicht löslich ist, auch seine Löslichkeit in Wasser dadurch nicht verliert, wenn ferner die makrochemische Untersuchung ausser Gummi keinen Stoff nachweist, der ein ähnliches Verhalten besitzt, so kann man mit vollem Recht schliessen, dass der Inhalt der Weisskernzone hauptsächlich aus *Gummi* bestehe; unterstützt wird diese Folgerung noch durch das Verhalten der Zone gegen Pigmentlösung, da keine oder mindestens nur eine sehr geringe Färbung (was schwer zu entscheiden ist) eintritt. Was die Bedeutung der Weisskernzone betrifft, so liegt wohl auf der Hand, dass man sie für die äusserste, natürlich von einer Membran umschlossene, umgewandelte Schicht der Weisskerne anzusehen hat.

Die Weisskerne selbst zeichnen sich nach Hartig ganz besonders aus durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und Ammoniak, ihre Leichtlöslichkeit in Essigsäure und durch den Mangel an Farbeanziehung.

Das Letztere ist allerdings im Allgemeinen der Fall; wenn man aber Kleberbläschen auf einem Objectglase mit Ammoniak befeuchtet, das Gelöste mit Fliesspapier so viel als möglich abzieht, dann einen Tropfen Wasser hinzufügt und endlich das Deckgläschen auflegt, so bemerkt man bei Zusatz von Cochenilleauszug, dass bei einigen Weisskernen dennoch eine Röthung eingetreten ist; die Röthung ist bald sehr schwach, bald intensiv, bei einigen ist sie über die ganze Oberfläche verbreitet, während bei den traubenförmigen, vielgegliederten (zusammengesetzten) Weisskernen zuweilen nur ein einziger kleiner Theil sich färbt.

Sehr interessante Bilder erhält man, wenn man zu diesem Versuche coagulirte Kleberbläschen anwendet; da hierbei das Bläschen stark aufquillt, ohne sich dem grössern

Theile nach sofort zu lösen, so kann man die Lage, Anzahl und Beschaffenheit der Weisskerne in jedem Kleberbläschen sehr genau beobachten und diese Verhältnisse sind bei einigen von höchst überraschender Art.

Nimmt man statt Ammoniak concentrirte Kalilösung und lässt dieselbe $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde lang auf *nicht* coagulirte Kleberbläschen einwirken und verfährt dann, wie vorhin, so findet man *alle* Weisskerne mehr oder weniger roth, oder bei Anwendung von dunkler Jodkalium-Jodlösung braun gefärbt; bei einigen ist dabei eine äussere ungefärbte Schicht und ein innerer ungefärbter Kern zu sehen, während der Raum zwischen beiden roth oder braun erscheint, es ist also offenbar in den Weisskernen eine Schichtung verschiedener Stoffe vorhanden, von denen die äusserste Lage, erst wenn sie durch Alkalien aufgelockert und ihr Zusammenhang zerstört ist, für Farbstoffe permeabel ist.

Hauptbestandtheile der Weisskerne sind aber nach der weiter unten mitzutheilenden makrochemischen Untersuchung: unlöslicher Pflanzenschleim (Bassorin) und eine proteïnähnliche Substanz, es liegt demnach auf der Hand, dass der nicht farbeanziehende Pflanzenschleim es ist, der die Färbung der Weisskerne, d. h. das Hinzutreten des Farbestoffes zu jener Proteïnsubstanz verhindert. Auch bei den Weisskernen ist sicherlich eine Membran, wie sich aus den folgenden Versuchen ergiebt, vorhanden, weshalb ich sie in Uebereinstimmung mit den übrigen Ausdrücken als *Schleimbläschen* bezeichnen will.

Zum Studium der Einwirkung der Säuren auf diese Bläschen isolirte ich sie durch Behandlung der Kleberbläschen mit Wasser von 50° C. und durch tüchtiges Auswaschen des Rückstandes. Bringt man nun die zurückgebliebenen Schleimbläschen mit Cochenilleflüssigkeit zusammen und fügt dann einen Tropfen Essig- oder Phosphorsäure an den Rand des Deckgläschen, so sieht man die Bläschen kleiner werden und es bleibt endlich eine stark, und zuweilen sehr unregelmässig contrahirte, nicht gefärbte Hülle und ein Theil des Inhaltes, der aber röthlich gefärbt erscheint, zurück.

Von Salpetersäure und Schwefelsäure wird der ganze Inhalt sofort gelöst; die Hülle dagegen, fast bis ins Unkenntliche contrahirt, leistet ziemlich lange Widerstand.

Durch Chlorzinklösung werden die Schleimbläschen sofort stark durchsichtig, schwellen auf und färben sich nachher gelblich; ein Theil derselben scheint zu zerplatzen und ihren Inhalt zu entleeren, wenigstens erwecken viele Objecte die Vorstellung von entleerten Schläuchen. Diejenigen Exemplare, welche bei Einwirkung der Chlorzinkjodlösung in runder Form sichtbar bleiben, zeigen im Innern eine grosse Anzahl von Kügelchen, die nicht gefärbt werden, während die zwischen ihnen liegende Masse gelb erscheint. Die Schleimbläschen zeigen in letzter Hinsicht Aehnlichkeit mit den Caseïnbläschen krystallinischen Inhaltes, bei denen durch Chlorzinkjodlösung ähnliche Erscheinungen auftraten, und wie ich nun bei jenen (und auch bei den Amylonbläschen dies. Journ. LVI, 403) die innere Masse als aus sehr kleinen Kügelchen (Bläschen?) zusammengesetzt betrachte, so möchte ich in den Schleimbläschen den geschichteten, das heisst: durch Membranen geschiedenen, Inhalt gleichfalls zum Theil aus Kügelchen (Bläschen?) bestehend denken.

Eine interessante Einwirkung zeigt ferner salpetersaure Quecksilberoxydullösung. Es tritt sofort eine Ausdehnung der Bläschen ein; sie erscheinen fast alle kugelrund, während ihre Hüllhaut in den ersten Augenblicken ausgezeichnet sichtbar wird; später umkleiden sie sich mit einem undurchsichtigen und desshalb schwärzlich erscheinenden Niederschlage, der die scharfe Beobachtung ihres Innern nicht gestattet; im Allgemeinen aber hatte der Inhalt ein grumöses Ansehen, auch konnten ab und zu kugelförmige Körperchen darin wahrgenommen werden. Setzt man, um den Niederschlag wieder zu lösen, einen Tropfen Salpetersäure hinzu, so tritt die runde Form der Schleimbläschen wieder scharf auf, bald jedoch contrahirt sich dasselbe, indem der Inhalt wahrscheinlich gelöst und herausgepresst wird, und auch die übrig bleibende Hülle fällt endlich der Zerstörung anheim.

Was nun das Verhalten der Schleimbläschen gegen

Wasser allein anbetrifft, so ist allerdings keine Lösung des Inhaltes sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 100° C. unter dem Mikroskop zu bemerken; auch zeigen die Bläschen keine sonstige auffallende Veränderung und selbst ein Aufquellen scheint auf den ersten Blick nicht stattzufinden, eine Eigenschaft, die wenigstens für Bassorin so ausserordentlich charakteristisch ist; allein wir werden sogleich sehen, dass eine ziemliche Anzahl derselben dennoch im hohen Grade anzuschwellen vermag.

Bringt man nämlich frisch dargestellte Kleberkörnchen vermittelst eines Baumwollenfadens mehrere Stunden, oder besser mehrere Tage lang auf einem Objectglase mit Wasser in Berührung, so erscheinen fast alle diejenigen Schleimbläschen, welche ihre ursprüngliche Lage beibehalten haben, anscheinend unverändert; wenn man jedoch die Ränder des Deckgläschen untersucht, so erblickt man viele jener Gebilde, die wahrscheinlich durch die Strömung des Wassers und durch ihre Molecularbewegung dorthin geführt wurden, von einem fremdartigen Aussehen. Der Unterschied ist ein so auffallender, dass ich längere Zeit der Meinung war, die Schleimbläschen am Rande des Deckgläschen wären durch Zerplatzen der grössern Bläschen in Freiheit gesetzt worden, eine Meinung, die auch durch das Verhalten gegen polarisirtes Licht zum Theil ihre Stütze zu finden schien; allein es ist mir nicht möglich gewesen, auch nur Andeutungen eines solchen Zerplatzens zu erhalten, und bei aufmerksamer Durchsicht der verschiedenen Formen im Kleberkörnchen selbst erkennt man bald bei nicht wenigen eine Uebereinstimmung mit den Figuren, welche die Bläschen am Rande des Deckgläschen zeigen. *Dass aber eine Aufquellung bei letzteren stattgefunden, ergiebt sich daraus, dass viele Bläschen ein grösseres Volumen, als die im Kleberkörnchen, ja als das Kleberkorn selbst, zeigen, dass sie ferner nun sehr gewölbte, straffe Formen und eine ausserordentlich starke Brechung des Lichtes besitzen, und dass endlich auch eine Aenderung im Verhalten gegen das polarisirte Licht eingetreten ist.*

Um in der Folge mich bequemer und schärfer ausdrücken zu können, will ich *die stark aufgequollenen Bläs-*

chen Bassorinbläschen nennen, während die anderen, welche sich durch ihr Nichtaufquellen und durch ihr Verhalten gegen das polarisirte Licht von jenen unterscheiden, den Namen Schleimbläschen beibehalten mögen. Die Form der Bassorinbläschen ist nicht weniger mannigfaltig, als die der Schleimbläschen. Die Vergleichung dieser verschiedenen Formen lehrt aber, dass diese nicht Folge zufälliger äusserer Einwirkung, sondern offenbar der Ausdruck eines bestimmten Entwickelungsgesetzes sind. Ich habe versucht dieses Gesetz durch möglichst folgerichtige Aneinanderreihung der beobachteten Formen festzustellen, allein es liegt auf der Hand, dass nur directe Beobachtung der Entwickelung selbst, jenes Gesetz in aller Reinheit zu erfassen und alle Irrthümer zu vermeiden vermag; vielleicht wäre es möglich, dieselbe während der Ausbildung eines grössern Organes stufenweise etwa in solcher Art zu verfolgen, wie es mir bei den Chlorophyllbläschen von *Solanum nigr.* gelang; die Bassorinbläschen sind nämlich keineswegs auf das Kleberkorn allein beschränkt; ich habe sie in dem Pollen von Corylus und dem Embryosack des Roggenkornes wiedergefunden und bin der Ueberzeugung, dass diese Gebilde ebenfalls eine weite Verbreitung haben müssen. Die Bassorinbläschen des Roggenkornes sind denen des Kleberkörnchens übrigens so ausserordentlich ähnlich, dass die verschiedenen Entwickelungsstadien der ersteren vollkommen die der letzteren repräsentiren.

Unter der Voraussetzung, dass die Bassorinbläschen am Anfange die Form von *Kügelchen*, oder endlich von *Stäbchen* besitzen, lassen sich meine bisherigen Beobachtungen über ihre Formwandlungen etwa folgendermaassen ausdrücken:

Das Kügelchen vergrössert sich gleichmässig unter Entwickelung eines cytoblastähnlichen Kernes und vermag sich durch schief zu einander gestellte Scheidewände, deren Lage jedoch durch die nachfolgende Ausbildung verschoben werden kann, zu theilen. Dass hier keine Täuschung durch Zusammenkleben oder Zusammenpressen getrennter Kügelchen stattfindet, beweist, wie weiter unten gezeigt wird, das Polarisations-Instrument. Schliess-

lich zerfällt der zwischen Kern und Peripherie liegende Inhalt in kleine Theilkörperchen, die nach ihrer gegenseitigen vollständigen Trennung sich vielleicht vergrössern und den geschilderten Entwickelungsgang von Neuen durchmachen.

Diejenigen Bassorinbläschen dagegen, welche die Form von Stäbchen besitzen, schwellen entweder an beiden Enden gleichmässig oder vorzugsweise nur an dem einen derselben kugelförmig auf, indem sich in beiden Fällen eine zur Längsachse des Stäbchen schiefgestellte Scheidewand bildet.

Während der Anschwellung, die oft mit deutlicher Schichtenbildung verknüpft ist, vergrössert sich die Scheidewand nicht, nnd daher kommt es, dass bei denjenigen Stäbchen, welche sich zu beiden Enden gleichmässig entwickeln, endlich eine förmliche Trennung, eine Losreisung der entwickelten Theile erfolgen kann, die sich dann ebenfalls in derselben Weise, wie die kugelförmigen Bassorinbläschen zu entwickeln scheinen.

Bei denjenigen Anschwellungen der Stäbchen, welche keine sichtbare Schichtung zeigen, tritt dafür eine Theilung in der Richtung der Längsasche auf, und zwar, wie es scheint, so, dass zuförderst die Theilung genau in der Mitte dieser Asche erfolgt; jedes dadurch entstandene Theilchen vermag sich aber in derselben Weise von Neuem zu theilen, bis das Ganze einen Complex von Stäbchen bildet, der endlich zerfällt. Bei jedem einzelnen Theilstäbchen tritt nun wiederum eine Theilung durch schiefgestellte Querwände auf, und es ist leicht möglich, dass sich der ganze soeben beschriebene Entwickelungsgang an ihnen wiederholt.

Mag also das Bassorinbläschen sich nach dieser oder jener Weise ausbilden, das Endresultat scheint immer ein Zerfallen in eine grosse Anzahl kleiner, entwickelungsfähiger Theilbläschen zu sein.

In dem Verhalten gegen Jod, Pigmente, Aetzkali zeigen die Bassorinbläschen grosse Aehnlichkeit mit den Schleimbläschen, nur tritt die Färbung in weit geringerm Grade auf; setzt man also Aetzkali hinzu, so hebt sich

gleichfalls eine Schicht ab, und lässt man nun Pigmente oder Jodkalium-Jod einwirken, so tritt allerdings Färbung ein, die jedoch schwach ist, während die etwa vorhandenen Schleimbläschen sich in demselben Zeitraum sehr intensiv gefärbt haben. Es scheint also das Schleimbläschen nichts weiter als ein Bassorinbläschen zu sein, das seinen Gehalt an proteïnähnlicher Substanz bei gewisser Veränderung des vorhandenen Bassorins vergrössert hat; in diesen Schleimbläschen endlich scheint die Proteïnsubstanz sich noch stärker vermehren zu können, während die Quantität des Schleims abnimmt, wenigstens deuten darauf jene Schleimbläschen hin, die sich auch ohne Anwendung von Aetzkali durch blossen Zusatz von Ammoniak und Pigmenten zu färben vermögen. Und sollten wohl gar die Kleberbläschen selbst aus Schleimbläschen entstehen, indem sich in letzteren die Proteïnsubstanz auf ganz aussergewöhnliche Weise anhäuft?

Ich habe nun schliesslich noch das Verhalten der Schleim- und Bassorin-Bläschen gegen das polarisirte Licht zu besprechen, das uns den Unterschied beider noch schärfer hervortreten lässt.

Unterwirft man nämlich sämmtliche Bläschen also Schleim- und Bassorinbläschen, welche nach dem Auflösen des Kleberbläschen in Wasser oder Ammoniak übrig bleiben, einer baldigen Musterung durch das Polarisationsmikroskop, so bemerkt man bei dunklem Gesichtsfelde, dass eine ziemliche Anzahl derselben stark doppelbrechend wirkt; der Anblick ist namentlich bei Anwendung von Lampenlicht höchst interessant und erinnert unwillkürlich an den gestirnten Himmel. Am stärksten wirken die runden kleinen Bläschen, die häufig ein zierliches schwarzes Kreuz auf hellleuchtendem Grunde zeigen; die grösseren, knolligen, traubenförmigen, vielgegliederten Bläschen wirken dagegen entweder gar nicht, oder nur stellenweise, und dann haben sie zuweilen nur eine einzige grössere helleuchtende Stelle, oder man kann oft nur bei angestrengter Aufmerksamkeit sehr schwache Lichtpunkte in ihrem Innern erkennen, die gleichsam wie durch einen Schleier hindurchblicken. Häufig tritt die wirksame Stelle

eines Bläschen erst dann deutlich hervor, wenn man die Lage desselben, sei es durch gelinden Druck auf das Deckgläschen, sei es durch Hinzufügung eines Wassertropfens, ändert; auch schienen mir die Bläschen kräftiger und in grösserer Anzahl zu wirken, wenn sie kürzere Zeit in Wasser gelegen hatten.

Wiederholt man den oben beschriebenen Versuch, durch den man nämlich die aufquellenden Bassorinbläschen, getrennt von den übrigen, am Rande des Deckgläschen erhält, so zeigt das Polarisationsinstrument die ursprüngliche Anzahl der leuchtenden Punkte unter den an ihrem Platze gebliebenen Schleimbläschen offenbar vermindert, während die am Rande befindlichen Bassorinbläschen sämmtlich eine sehr stark doppelbrechende Wirkung aufweisen, und es treten sogar bei den grösseren Formen äusserst prächtige Farbenerscheinungen bei dunkelem Gesichtsfelde auf. Ist das Bassorinbläschen einfach und von kreisrunder Form, so ist die Farbenfigur sehr regelmässig und hat einige Aehnlichkeit mit der, welche optisch einachsige Krystalle zeigen, wenn sie senkrecht zu ihrer Achse geschnitten sind. Farbenkreise werden nämlich von einem schwarzen Kreuze durchschnitten; die Schenkel des Kreuzes treten in der Nähe ihres Kreuzungspunktes als scharf markirte Linien auf, während sie nach der Peripherie des Bläschen sich stark ausbreiten; zuweilen kreuzen sich die Schenkel ohne alle Unterbrechung, während bei andern die eigentliche Kreuzungsstelle als ein sehr kleiner heller Punkt erscheint. Dort, wo die Schenkel des schwarzen Kreuzes als scharfe Linien zu erscheinen aufhören, also in geringer Entfernung des Kreuzungspunktes, ziehen sich in der Regel kleine Farbenkreise von Blau, Roth, Gelb hindurch, die aber so schmal sind, so sehr in einander übergehen und einen so dunkeln Farbenton haben, dass man das Ganze für einen einzigen kleinen schwarzen Kreis halten könnte; die innerhalb dieses kleinen Kreises frei gebliebenen Stellen erscheinen entweder mit gelblichem oder weissem Lichte leuchtend. Zwischen dem kleinen dunkeln Kreise und der Peripherie des Bläschen tritt in der Regel nur noch eine Farbe und zwar als sehr brei-

ter Kreis auf, der natürlich von den Endtheilen der 4 Schenkel des schwarzen Kreuzes durchschnitten wird. Die Farbe kann bei den verschiedenen Bläschen verschieden sein, z. B. Grün, Blau, Roth, Violett, Orange, wesshalb der Anblick von vielen solchen Bläschen durch den Wechsel der Farben ein überaus überraschender und interessanter wird. Ist das runde Bassorinbläschen im Theilungsprocess begriffen, so erscheint ein jeder Theil mit der so eben beschriebenen Farbenfigur, da aber der Kreuzungspunkt der schwarzen Schenkel, wie in diesem Falle sehr deutlich zu beobachten ist, mit dem cytoblastähnlichen Kern jedes einzelnen Theilbläschen zusammenfällt, so erscheint immer ein bald grösseres, bald kleineres Stück der Farbenfigur durch die schon gebildete Scheidewand (und zwar gleichviel in jedem Theilbläschen) wie abgeschnitten. Ich halte diese Erscheinung für einen sehr gewichtigen Beweis dafür, dass die Bläschen sich wirklich zu theilen vermögen, denn unmöglich kann in beiden Bläschen die Farbenfigur mit solcher Regelmässigkeit und Gleichheit auftreten, wenn nur ein einfaches Zusammenkleben, eine einfache Zusammenpressung stattgefunden hätte.

Die geschilderte Farbenfigur wird nicht an allen runden Bassorinbläschen in gleicher Weise sichtbar; ist das Bläschen im Innern geschichtet, so treten auch eine grössere Anzahl von Farbenkreisen auf, und ist nun gar das Innere durch viele Längs- und Quertheilungen in eine grosse Anzahl von Theilen getheilt, so tritt gar keine regelmässige Farbenfigur auf, sondern das ganze Bläschen erscheint, wie aus vielen farbigen Mosaikstückchen zusammengesetzt.

Die kleinsten Bassorinbläschen endlich, mögen sie rund oder stabförmig sein, zeigen im polarisirten Lichte bei dunklem Gesichtsfelde keine Färbung, sondern erscheinen nur leuchtend; doch sind die runden Bläschen wiederum mit einem schwarzen Kreuze versehen.

Die beschriebenen Farbenerscheinungen ändern sich natürlich bei paralleler Stellung des Nicols, oder wenn bei dunklem Gesichtsfelde noch eine Gyps- oder Glimmer-Platte in Anwendung gebracht wird.

Da H. v. Mohl nachgewiesen, dass in dem Verhalten von amorphen pflanzlichen Substanzen zum polarisirten Lichte ähnliche Verschiedenheiten existiren, wie zwischen positiven und negativen Krystallen, so war es von hohem Interesse, auch die Bassorinbläschen in dieser Beziehung zu untersuchen. Oft wiederholte Versuche haben das Resultat geliefert, dass diese Bläschen, wie Celluloseschichten optisch negativ auftreten, sich also nicht, wie die positiven Amylonbläschen und Cuticularschichten verhalten. Bei dieser Bestimmung legte ich die Mohl'sche Untersuchung der Kartoffelstärke zu Grunde (Bot. Zeitg. 1858. p. 12. 17) und verglich die Amylonbläschen und Bassorinbläschen bei vollkommen gleicher Lage einer Glimmerplatte zu den gekreuzten Nicols; das Gesichtsfeld erschien mit dem Roth erster Ordnung. Die leuchtende Farbenpracht der Bassorinbläschen ging fast ganz verloren und nur ein mattes Grünlichgelb kreuzte sich mit einem matten Blau, das von einem schmalen, röthlichen Streifen, fast in Form eines Kreuzes, umsäumt war. Die Kartoffelstärke zeigte weit lebhaftere reinere Farben von demselben Grundton, immer aber erschien hier das Blau in derselben Lage, die bei den Bassorinbläschen das Gelb einnahm und umgekehrt erschien bei letztern das Blau dort, wo bei den Amylonbläschen Gelb auftrat.

Während wir am Anfange der vorliegenden Arbeit die drei Hauptbestandtheile des Kleberkörnchen als Hülle, Klebermasse und Weisskern unterscheiden, müssen wir sie jetzt also als Hüllhaut, Caseïn- und Schleim-Bläschen bezeichnen, und sehen wir dabei vorläufig von der innern Zusammensetzungsweise der beiden letzten Gebilde ab, so würde sich der Bau der Kleberkörnchen dahin charakterisiren lassen, dass das Körnchen ein Bläschen sei, dessen Membran in dem einfachsten Falle ein Caseïnbläschen und ein daneben liegendes Schleimbläschen umschliesst, von denen das Erstere an Grösse in der Regel überwiegend ist. Es tritt in dieser Zusammensetzungsweise eine auffallende Aehnlichkeit mit den Zellkernschläuchen, die in

eine nackte Zelle übergehen, und mit den Chlorophyllbläschen auf (Bot. Zeitg. 1859. p. 195. 203); auch bei diesen ist der Inhalt in einen stickstoffhaltigen und einen (der grössten Wahrscheinlichkeit nach) schleimhaltigen Theil geschieden, doch übertrifft hier umgekehrt der letztere den erstern allmählich an Grösse.

II. Entwickelung der Kleberbläschen im Ricinussaamen.

Während die Kleberbläschen der Paranuss massenhaft in dem Embryo abgelagert sind, treten die des Ricinussaamens in grösster Menge in dem stark entwickelten Endosperm auf. Nun aber ist das Endosperm, wie schon der blosse Augenschein lehrt, anfänglich von ganz anderer Beschaffenheit, wie in den späteren Entwickelungsstadien, es lag also die Möglichkeit vor, die in dem Innern seiner Zellen stattfindenden allmählichen Metamorphosen einem genauen mikroskopischen Studium zu unterwerfen.

Wenn der Ricinussaamen etwa $\frac{3}{4}$ seiner völligen Grösse erreicht hat, die Testa weich und das Centrum des Nucleus noch wässrig erscheint, so haben sich im Keimsäckchen nur erst wenige Zellenreihen gebildet; die einzelnen Zellen sehen wasserklar aus und sind von wenigen Schlauchkanälen (Protoplasmastränge; siehe Botan. Zeitung 1859. p. 196) durchsetzt; der Cytoblast ist bald central, bald wandständig und kann scharf beobachtet werden. Es sei hierbei bemerkt, dass diese Beobachtungen für gewöhnlich ohne Wasserzusatz angestellt werden müssen, weil dasselbe verändernd auf die Formen des Zellinhaltes einwirkt; ist der Schnitt eben, so liefern die durchschnittenen Zellen an und für sich Feuchtigkeit genug, um das ganze Object zu benetzen; im Nothfall kann man sich aber auch der Flüssigkeit bedienen, die aus dem zerschnittenen Keimsack durch gelinden Druck herausquillt.

Das Ansehen des Cytoblasten ist kein ungewöhnliches; man sieht in demselben meist nur einen Protoblasten (Kernkörperchen), der von einer innern hellen und einer äussern dunkeln, körnigen Zone umgeben ist; diese Form scheint jedoch erst aus einem kleinen Zellkernschlauch, durch Zerplatzen und Contraction des Schlauches und Ent-

leerung des zwischen Schlauchmembran*) und Cytoblast liegenden Inhaltes entstanden zu sein; ich habe wenigstens diesen Vorgang an einem Objecte sehr scharf unter dem Mikroskop beobachten können und das Resultat war fast genau die vorhin beschriebene, gewöhnliche Figur; auch findet man die kleinen Zellkernschläuche so selten in den späteren Entwickelungsstadien des Endosperms, dass ich sie eine Zeit lang für eine irrthümliche Beobachtung hielt, erzeugt durch Zusatz von Wasser oder Gummischleim, deren ich mich anfangs noch bei meinen Beobachtungen bediente.

Bei weiterer Entwickelung des Zellkerns nimmt die helle Zone bedeutend an Breite zu, auch fangen die Protoblasten an sich zu theilen, wesshalb man zu der Zeit, wo die innere Höhlung des Keimsäckchen durch das sich vermehrende Endosperm geschlossen ist, oft 2, 3, 4 und mehrere Protoblasten im Zellkern vorfindet. Dass diese aber wirkliche Protoblasten sind, kann man durch Cochenilleauszug scharf nachweisen; zuerst dehnt sich der Zellkern durch die hinzutretende Cochenilleflüssigkeit aus, dann contrahirt sich derselbe, indem seine Membram zerplatzt, und nun ziehen sämmtliche kleine Protoblasten Farbestoff an, indem auch sie sich contrahiren — ihre Färbung erscheint aber nicht roth, sondern blau; auch der Raum zwischen Protoblast und Zellkernmembran färbt sich blau, jedoch nur sehr schwach, da ja der grösste Theil des Inhaltes entleert wurde. Bei Anwendung von Jodkalium-Jodlösung zeigen sich die Zellkerne weit stabiler und zerplatzen nicht; sie färben sich gelb bis braun, die Protoblasten dunkler, als der übrige aus Parablasten (Kernstoffkörperchen Hartig's) bestehende Theil des Zellkerns, der im Allgemeinen die Vorstellung erweckt, als wenn nicht gefärbte Kügelchen in einer gelben oder bräunlichen Masse liegen.

---

*) Die gewiss äusserst zarte, zerplatzte und dann contrahirte Membran scheint sich dem zurückbleibenden Cytoblasten auf das Engste anzuschmiegen, so dass man ihre Existenz, oder ihre vielleicht später eintretende Resorption in keiner Weise erkennen kann.

Während aber bei dem Theilungsprocess der Protoblasten die helle Zone des Zellkerns zunimmt, verschwindet dagegen die dunkle Zone in vielen Fällen fast vollständig; diese Erscheinung führt zu der Annahme, dass ein abermaliges Zerplatzen der nunmehrigen äussern Zellkern-Membran, also eine abermalige Entleerung der äussern, körnigen Schicht stattgefunden hat. Wahrscheinlich wird diese Vermuthung durch das Verhalten der Zellkerne gegen Wasser; sie dehnen sich aus, zerplatzen und lassen den körnigen Inhalt der äussern Zone heraustreten, während das innere helle Bläschen (helle Zone) mit seinem Protoblasten zurückbleibt.

In einem spätern Stadium der Saamenreife, wenn das Endosperm sein wässriges Aussehen zu verlieren anfängt und eine weissliche Farbe anzunehmen beginnt, wenn ferner die Testa des Saamens pergamentartig, aber noch nicht gefärbt erscheint, zeigen die Zellkerne durch starke Entwickelung ihrer Parablasten eine zu bedeutende Körnelung, dass sie vollständig undurchsichtig werden. Durch Jod werden die Körnchen nur gelb gefärbt; wendet man dabei schwache Jodkalium-Jodlösung und öfters wiederholten gelinden Druck an, so lässt sich Oel in kleinen ungefärbten Kügelchen und Tröpfchen herauspressen, die sich auf weitern Zusatz von Jod braun färben. Es ist also mindestens ein Theil der Parablasten in Oelbläschen übergegangen (siehe Bot. Zeitung 1859. p. 194) und offenbar verdankt das vorher wässrige Endosperm diesem fein vertheilten Oel die spätere weisse Farbe, die also ein gutes Anzeichen stärkerer Oelbildung in dergleichen Saamen abgiebt.

Zum dritten Male endlich zerplatzt, wie ich annehmen muss, die äusserste Membran des Zellkernes und es verbreiten sich nun die entwickelten Parablasten in der ganzen Zelle, während der Zellkern selbst wieder blass und durchsichtig wird. Bald nach dem Zerplatzen (öfters sogar vor demselben) wird ein Theil der frei gewordenen Körnchen, wie Amylon durch Jod violett oder röthlich-braun gefärbt, während ein anderer Theil, wie früher, nur gelblich erscheint und bei gelindem Druck Oel heraustreten

lässt. Die Amylonbildung ist aber auf jeden Fall nur vorübergehend, wie auch die Existenz des Amylons selbst nur von kurzer Dauer ist, denn in einem nur etwas spätern Stadium der Zellkernentwickelung tritt auf Zusatz wiederum die frühere gelbe Färbung der Körnchen ein.

Wenn sich die Körnchen nach dem Zerplatzen des Zellkernes in dem Zellraume verbreiten, sieht man mit ziemlicher Deutlichkeit kreisrunde, wasserhelle, bald kleinere, bald grössere Bläschen auftreten, indem die Peripherie derselben namentlich durch die umgebenden kleinen Körnchen markirt wird. Diese wasserhellen Bläschen treten in den Saamen, deren Testa sich zu färben beginnt, immer deutlicher auf; ich halte sie für Schleimbläschen, da sie auf Zusatz von Wasser zusammenfallen und durch Jod oder Pigmente nicht gefärbt werden; sie brechen das Licht röthlich *und enthalten den Schleim jedenfalls in flüssiger Form, da in ihrem Innern sehr bald ein oder mehre kleine Körperchen von mannigfaltiger Form auftreten, die fortdauernde Molecularbewegung zeigen.*

Es entsteht nun die Frage, woher diese Schleimbläschen ihren Ursprung nehmen. Treten sie beim Zerplatzen des Zellkernes mit den vorhin beschriebenen, zu kleinen Oel- und Amylonbläschen entwickelten Körnchen heraus und schwellen dann erst an, oder waren sie schon früher vorhanden und entgingen nur wegen ausserordentlicher Zartheit ihrer Membran meiner Aufmerksamkeit? Es scheint in der That das Letztere der Fall gewesen zu sein, denn untersucht man das Endosperm, wenn es noch wässrig aussieht, der Zellkern sich aber schon etwas zu körneln beginnt, so kann man bei recht günstiger Beleuchtung, trotz mannigfaltiger Linien, die das Innere der Zelle durchsetzen, schon sehr zarte, bald kleinere, bald grössere Bläschen entdecken, die offenbar frühere Entwickelungsformen jener Schleimbläschen darstellen. Und untersucht man endlich Saamen in einem noch frühern Stadium, deren wässriges Endosperm sich also nicht geschlossen hat, jedoch schon einen breiten Ring bildet, so findet man im Innern der Zelle ziemlich häufig kleine Kügelchen, die das Licht wenig verschieden von ihrer Umgebung brechen,

blass aussehen und etwas verschwommene Umrisse besitzen; sie sind ausserordentlich leicht veränderlich, schon während der Beobachtung blähen sie sich auf, verändern dadurch ihre Form, bekommen ein gekörntes Ansehen und verschwinden allmählich. Ich glaube nicht zu weit zu gehen, wenn ich diese Kügelchen als die Anfänge des Schleimbläschen ansehe; sie sind öfters sehr gut in den Schlauchkanälen (Protoplasmasträngen) zu beobachten, die durch sie zuweilen ein rosenkranzförmiges Ansehen bekommen. Der Aufenthalt der Kügelchen in den Schlauchkanälen weist aber darauf hin, dass sie von den Zellkernen stammen, und in der That habe ich ja schon oben mitgetheilt, dass die äussere Membran der Zellkerne noch vor der Amylon- und Oel-Bildung zu wiederholten Malen zerplatzt, indem der körnige Inhalt der äussersten Schicht entleert wird; es liegt also der Schluss nahe, dass die Körnchen desselben eben die Keime der leicht veränderlichen Kügelchen und demnach der Schleimbläschen darstellen.

Erscheint das Endosperm auf dem Durchschnitt vollständig weiss, so haben sich die frei gewordenen Amylon- und Oel-Bläschen so stark vermehrt, dass es äusserst schwierig ist, sich eine Einsicht in die innern Verhältnisse der Zelle zu verschaffen, die Schleimbläschen kann man in der dunklen Masse nur errathen an den etwa helleren Stellen, in deren Mitte sich ein Körnchen in fortdauernder Bewegung befindet. Schliesslich wird die Zelle fast ganz undurchsichtig und die Beobachtung hätte ihr Ende erreicht, wenn nicht ein gelinder Druck auf das Deckgläschen im Stande wäre, das Object gleichsam wieder aufzuhellen; die durch den Druck zwar expandirten, aber noch nicht zerplatzten Schleimbläschen schieben nämlich die in der abgeplatteten Zelle befindliche dunkele Masse zur Seite und nun sieht man sie, von der letztern gleichsam eingerahmt, wiederum sehr deutlich mit ihrem centralen Körperchen. Fügt man Cochenilleflüssigkeit hinzu, so färbt sich die grumöse dunkle Masse der Zelle, wie es scheint, etwas schmutzig-röthlich; die Schleimbläschen bleiben farblos, während eine, dem Zellkerne entsprechende

runde Stelle in der Zelle, deren Umriss jedoch nicht mit Schärfe beobachtet werden konnte, am auffallendsten roth wurde; fügt man Aetzkalilösung hinzu, so fallen die Schleimbläschen zusammen, das darin befindliche Körperchen verkleinert sich, indem sein Rest blau gefärbt wird.

Ist nun die Entwickelung des Saamens noch weiter gediehen, so bemerkt man durch gelind ausgeübten Druck auf die Zelle, dass das in den Schleimbläschen enthaltene Körperchen an Grösse angenommen hat; indem sich dieses steigert, erscheint das Schleimbläschen nur noch als schmale Zone, die endlich ganz verschwindet, während das in ihm entwickelte Körperchen die vollständige Beschaffenheit der Kleberkörnchen erlangt.

Hiernach ist also das Schleimbläschen die Geburtsstätte des Kleberbläschen, und es entsteht das Letztere in dem Ersteren durch Entwickelung eines in dem Innern desselben befindlichen Keims zu einem Bläschen, in welchem sich nach und nach immer grössere Mengen Caseïn anhäufen, während der umgebende Schleim des Mutterbläschen bis zum Verschwinden abnimmt.

Ein etwas genaueres Studium der ganzen Metamorphose gewähren die isolirten Schleimbläschen, wie sie bei stärkerem Druck auf das Deckgläschen zugleich mit einer unzähligen Menge von kleinen Oelbläschen und auch Zellkernen herausfliessen.

War die Testa des Saamens erst lichtbraunroth gefärbt, so ist das in dem Schleimbläschen sich bewegende Körperchen noch ausserordentlich klein; sehr häufig sieht man auch mehrere solcher Körperchen in jedem Bläschen, und ist die Beleuchtung eine recht günstige, so kann man ausser diesen Hauptkörperchen noch äusserst kleine Partikeln beobachten, die ebenfalls Molecularbewegung besitzen. Ueber die in den Schleimbläschen befindlichen Hauptkörperchen, die also nach dem Vorhergehenden die Anfänge der Kleberbläschen darstellen, lässt sich in diesen ersten Stadien ihrer Entwickelung wegen ihrer Reinheit wenig sicheres feststellen; wenn aber der Saamen in seiner Reife vorgeschritten, die Testa schon dunkel braunroth geworden ist, dann tritt die Zusammensetzungsweise der kleinen Kleberbläschen deutlicher auf, wie denn auch

die nun krystallinische Form der meisten gar nicht zu verkennen ist. Es scheinen in diesem Stadium schon alle Hauptbestandtheile der Kleberbläschen vorhanden zu sein; so ist das mit dem Caseïnbläschen zusammenhängende Schleim- (Bassorin-) Bläschen sehr deutlich zu erkennen, namentlich wenn man den Scheibenschnitt zwischen den Gläschen allmählich eintrocknen lässt.

Das Verhalten dieser kleinsten Kleberbläschen gegen Reagentien ist ausserordentlich schwierig zu bestimmen, theils wegen der sofort eintretenden Strömung, die Alles mit sich fortreisst und in der Regel das fixirte Schleimbläschen mit den kleinen Oelbläschen bedeckt, theils auch wegen des Verhaltens der Schleimbläschen gegen wässrige Flüssigkeiten; das isolirte Schleimbläschen zerplatzt nämlich ohne merkliche Expansion; es tritt ein Theil des Inhaltes heraus und das Uebrige erscheint plötzlich so stark granulirt, dass eine etwa eintretende Färbung der kleinsten Kleberkörnchen nicht beobachtet werden kann. Wenn jedoch die durch das hinzugefügte Reagens erzeugte Strömung aufgehört hat, so hält es glücklicherweise nicht schwer, an lichten Stellen des Gesichtsfeldes jene kleinsten, aus ihren Schleimbläschen herausgetretenen Kleberkörnchen wieder zu erkennen, und dann sieht man, dass sie alle bis auf die kleinsten, mit Sicherheit zu beobachtenden Formen herab, durch Cochenille röthlich und durch Jodkalium-Jod gelblich gefärbt erscheinen und zwar die grösseren intensiver, als die kleineren.

Bei völliger Reife des Saamens wird die vorhin undurchsichtige Endospermzelle wieder durchsichtig, indem die kleinen Oelbläschen wahrscheinlich zerplatzen und ihren Inhalt zusammenfliessen lassen (während ihre Membran wahrscheinlich resorbirt wird), so dass schliesslich die ausgebildeten Kleberbläschen sich in einem Oelbade befinden.

Ich habe endlich noch den Punkt festzustellen gesucht, ob die Membran des Schleimbläschen an dem ausgebildeten Kleberbläschen nachzuweisen sei; ich habe jedoch negative Resultate erhalten, wesshalb ich annehme, dass diese Membran sowohl, wie der ursprüngliche schlei-

mige Inhalt vollständig resorbirt werde. Man könnte zwar die Behauptung aufstellen, dass eben die äusserste Membran der Kleberkörnchen die Membran des Schleimbläschen sei, dem aber widerspricht die Art und Weise, wie die kleinsten Kleberkörnchen in dem flüssigen Inhalte ihres um Vieles grössern Mutter-Schleimbläschen auftreten, indem nämlich das kleine Caseïn- und das daneben befindliche Schleim-Bläschen stets zusammenhängen. Vielleicht aber besteht die äusserste Membran der Kleberbläschen aus zwei dicht aneinander liegenden Membranen, von denen dann die äusserste den Schleimbläschen angehören würde? Allein auch dieses vermochte ich nicht nachzuweisen, denn die unter der eigentlichen Hüllhaut an vielen Stellen erkennbare sehr zarte zweite Membran stellt offenbar die Membran des Caseïnbläschen dar.

Auch Hartig hat in seiner Entwickelungsgeschichte des Pflanzenkeims p. 130 die Entwickelungsreihe der Kleberbläschen für Ricinus zu geben versucht; doch kann ich mich mit den meisten seiner Resultate nicht einverstanden erklären. So sagt Hartig, dass die Bildung des Klebermehls bei Ricinus aussergewöhnlich früh beginne „zur Zeit, wenn der Saame zwar schon $\frac{1}{8}$ seiner endlichen Grösse erreicht, das Endosperm aber erst 3—4 Zellen im Radius entwickelt hat", dass man ferner hier einen der seltenern Fälle habe „in denen sich mit Bestimmtheit nachweisen lässt, dass auch das Kleberkorn sich schon im Innern des in Grösse und Form noch wenig veränderten Zellkernes bilden könne." Hartig giebt weiter an, dass „das Verhalten der noch in der Hüllhaut des Zellkernes eingeschlossenen Körnchen in jeder Hinsicht das des Klebermehls" sei, dass man wenigstens mit voller Gewissheit sagen könne, „dass ein Chlorophyll- oder Stärkemehl-Zustand der Mikrophysalide der Kleber-Bildung nicht vorhergeht."

Aus diesen Behauptungen geht hervor, dass Hartig das Stadium der Oel- (und Amylon-) Bildung im Zellkern fälschlich als das der Kleberbildung genommen und dass die Anfänge der Kleberkörnchen und die sie umschliessenden Mutterschleimbläschen — die allerdings vom Zellkern

herstammen, sich aber ausserhalb desselben eigentlich erst entwickeln — vollständig übersehen hat.

III. Makrochemische Untersuchung des Klebermehls aus den Paränüssen.

Obgleich die nachfolgenden makrochemischen Untersuchungen nur den Werth von Voruntersuchungen beanspruchen, so trage ich dennoch kein Bedenken, sie der Oeffentlichkeit zu übergeben, da sie interessante und wichtige Resultate geliefert haben.

Schon durch die mikrochemische Untersuchung wurde festgestellt, dass durch die Einwirkung *kalten* Wassers das Klebermehl in einen löslichen und unlöslichen (schwerlöslichen) Theil getrennt werden könne; zu dem letztern gehören die Krystalle, die Schleimbläschen und die frei gewordenen Membranen, während die ganze Menge der amorphen Proteïnsubstanz und alle übrigen Bestandtheile in Lösung übergingen. Die in Wasser nicht löslichen Stoffe konnten nun durch schwache alkalische Lösungen wieder geschieden werden: die Krystalle verschwinden, während die Schleimbläschen zurückbleiben; letztere endlich lösen sich zum grössten Theile in verdünnten Säuren z. B. Essigsäure auf.

Hierdurch war der Gang der makrochemischen Untersuchung zum Theil vorgezeichnet.

Vor allen Dingen suchte ich mich aber von dem Proteïngehalt des Klebermehls noch näher zu überzeugen. Es wurde demnach eine Quantität desselben in einem Reagensglase erhitzt; eine grosse Menge stinkender, brenzlicher Producte erzeugten sich hierbei unter Entwickelung eines sehr starken ammoniakalischen Geruches. Angefeuchtetes rothes Lakmuspapier in die aufsteigenden Dämpfe gebracht, färbte sich sofort stark blau. Sonach war der Stickstoffgehalt des Klebermehls vollständig sicher nachgewiesen; dass aber jene stickstoffhaltige Materie in der That eine Proteïnsubstanz sei, ergiebt sich eines Theils aus dem Verhalten gegen concentrirte rohe Salzsäure, wodurch nach einiger Zeit eine schön violette Färbung erzeugt wird, andern Theils aus dem Umstande, dass durch

Klebermehl, kohlensaure Kalkerde, Zucker und Wasser bei Anwendung der richtigen Temperatur und nach längerer Zeit milchsaure Kalkerde gebildet wird*). Emulsin habe ich in dem Klebermehl der Paränus nicht nachweisen können, da ich niemals eine Spaltung des Amygdalin durch dasselbe wahrgenommen habe.

Es wurde nun Klebermehl mit einer nicht allzugrossen Menge kalten destillirten Wassers übergossen; die milchige Flüssigkeit, die ganz den Geruch der Paränusskerne besass, wurde einige Zeit stehen gelassen, alsdann die Lösung abfiltrirt und der wohlausgewaschene Rückstand zur weitern Untersuchung bei Seite gestellt.

Die abfiltrirte, etwas opalisirende Lösung hatte eine hellbräunliche Farbe und reagirte deutlich *sauer*. Dass eine saure Reaction schon ursprünglich im Saamen vorhanden ist, lässt sich deutlich durch angefeuchtetes Lakmuspapier an einer frischen Schnittfläche desselben nachweisen.

Ein Theil der filtrirten Lösung wurde nun bis zum Kochen erhitzt; hierdurch entstand ein sehr weisses, in Essigsäure lösliches Coagulum, das ganz das Ansehen von coagulirtem Käsestoff besass. Um hierüber zu entscheiden, wurde ein Theil der ursprünglichen concentrirten Lösung, wie Milch oder Hühnereiweiss, schwach, aber deutlich erkennbar alkalisch gemacht und dann erst zum Kochen erhitzt; es konnte nur eine sehr geringe Quantität eines Gerinsels erhalten werden, das bei weniger concentrirten Lösungen gar nicht sichtbar wurde. Demnach waren neben *bedeutenden Mengen Casein nur sehr geringe Quantitäten Albumin* in der Lösung; die Lösung musste also auch unbedingt die weiteren Reactionen des Caseïns zeigen. *In der That entsteht durch Essigsäure zuerst ein starker weisser Niederschlag, der sich durch mehr Säure* (bis auf eine nicht unbedeutende Opalisirung der Flüssigkeit) *wieder löst.* Salpetersäure, Gerbsäure, Sublimat geben natür-

*) Es dürfte desshalb zur Bereitung milchsaurer Verbindungen ein kalter wässriger Auszug von Placentis Amygdal. dulc. oder sem. Lini statt des Käses etc. zu empfehlen sein.

lich ebenfalls starke Fällungen; auch mit Kalkwasser, bis zur alkalischen Reaction versetzt, wird beim Erhitzen ein weisser, zusammengehender Niederschlag erzeugt.

Fällt man aus einem andern Theile der ursprünglichen Lösung durch Gerbsäure alles Caseïn und Albumin heraus, dampft die filtrirte, klare Flüssigkeit im Wasserbade zu einem kleinern Volumen ein und versetzt mit Alkohol, so entsteht ein Niederschlag. Dieser Niederschlag mit Spiritus ausgewaschen, löste sich mit Leichtigkeit wieder in Wasser: wurde diese Lösung eingedampft, so löste sich auch der Rückstand wieder sehr leicht in kaltem Wasser. Gerbsäure brachte in der Lösung natürlich keinen Niederschlag hervor; Alkohol erzeugte von Neuem eine Färbung. Wurde die wässrige Lösung des Niederschlages mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Aetzkali versetzt, so entstand ein blaues Präcipitat, das beim Kochen seine blaue Farbe beibehält; es war also *Gummi* zugegen.

Da das Klebermehl einen süssen mandelartigen Geschmack besitzt, so musste seine wässrige Lösung nach der Behandlung mit Gerbsäure und Alkohol auch auf Zucker geprüft werden. Es wäre hierzu eine Fällung der überschüssigen Gerbsäure durch Bleiessig und Behandlung der abfiltrirten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff nöthig gewesen; ich zog es jedoch vor, den Zucker direct aus dem Klebermehl durch Behandlung desselben mit siedendem Alkohol zu gewinnen. Demnach wurde eine Quantität desselben mit Alkohol sp. G. = 0,833 wiederholt im Wasserbade ausgekocht. Die vereinigten, etwas opalisirenden Auszüge wurden mit etwas Wasser versetzt und im Wasserbade eingedampft, wobei sie sich gegen das Ende des Abdampfens bräunlich färbten. Der braune Rückstand blieb selbst nach mehrstündigem Erhitzen weich, besass aber beim Erkalten Wachshärte: seine Oberfläche zeigte sich beim Drücken mit einem Glasstabe brüchig. Mit Wasser übergossen, löste sich die Masse unter Abscheidung von grauen Flocken leicht auf, indem sie sich vorher erweichte und in Fäden ziehen liess. Die braune Lösung reagirte stark *sauer* und wurde zuförderst auf

Zucker geprüft. Zu einem Theile der Lösung wurde demnach schwefelsaures Kupferoxyd (wodurch keine Fällung entstand) und Aetzkali in Ueberschuss gesetzt; die Flüssigkeit erschien klar blau. Merkwürdigerweise zeigte sich aber selbst nach mehreren Tagen keine Reduction des Kupferoxyds, obgleich die Flüssigkeit mehrere Male angewärmt wurde; beim Kochen jedoch trat sofort die Abscheidung des Kupferoxyduls ein. Es ist also nicht Traubenzucker sondern *Rohrzucker* im Klebermehl vorhanden.

Da die braune Lösung, wie erwähnt, sauer reagirte, so wurde der noch übrig gebliebene Theil einer weitern Prüfung unterworfen, die folgende Resultate gab: Durch Zusatz von Gerbsäure, Sublimat, Kaliumeisencyanür, Salpetersäure, Essigsäure, neutrales essigsaures Bleioxyd entstand keine merkliche Trübung; nach 24 Stunden jedoch hatte Sublimat einen geringen weisslichen Niederschlag gebildet, der durch Kochen bräunlich wurde, auch Gerbsäure und essigsaures Bleioxyd hatten sehr geringe Niederschläge gebildet, wogegen die Flüssigkeit mit Kaliumeisencyanür klar geblieben war.

Auf Zusatz von *Bleiessig* entstand aber in der ursprünglichen Flüssigkeit sofort ein starker bräunlich weisser, flockiger Niederschlag.

Zinnchlorür erzeugt eine Trübung, die bald einen bräunlich weissen, flockigen Niederschlag bildet.

Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt sofort einen starken, grauweisen, schweren Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd endlich erzeugt sogleich einen weissen, flockigen Niederschlag, der im gewöhnlichen Tageslicht *in sehr kurzer Zeit intensiv braunroth wurde.*

Da diese Reactionen zu keinem bestimmten Resultate über die Natur der vorhandenen Säure führten, so versuchte ich eine grössere Quantität derselben aus den Paränüssen auf folgende Weise zu gewinnen.

Es wurden 3—4 Pfund Kerne gröblich zerstossen, das Pulver durch zweimaliges Pressen möglichst vom Oel befreit, der Presskuchen von Neuem gepulvert und in einem Glasconus nach der Deplacirungsmethode so lange mit Alkohol von 0,833 sp. G. behandelt, bis das Abtröpfelnde

eine sehr geringe saure Reaction zeigte. Die vereinigten, bräunlich gefärbten, alkoholischen Flüssigkeiten wurden im Wasserbade abgedampft; hierbei zeigte es sich, dass, als schon ein beträchtliches Quantum Alkohol verdampft war, ölige, hellbräunliche Tropfen am Boden der Abdampfschale auftraten, die nach und nach an Menge zunahmen und bei weiterm Eindampfen endlich an die Oberfläche der Flüssigkeit stiegen und sich brauner färbten. Als das Ganze beim Erkalten Syrupdicke zeigte, wurde es mit wenig Wasser übergossen und filtrirt, *wobei die ölige Substanz als braune, schmierige Masse* auf dem Filtrum blieb, während die Flüssigkeit klar und mit heller Madeirafarbe abfiltrirte. Das nach Brod riechende Filtrat wurde mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit destillirtem Wasser ausgewaschen; der Niederschlag schien sich dabei zu lösen, denn offenbar nahm sein Volumen bedeutend ab und die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Schwefelwasserstoff stets bedeutende Bleireactionen. Das Auswaschen wurde demnach unterbrochen, der Niederschlag in ein Gefäss hineingespritzt und durch gewaschenes Schwefelwasserstoffgas zersetzt; das vom Schwefelblei befreite, gelblich gefärbte saure Filtrat wurde durch Erhitzen von allem Geruch nach Schwefelwasserstoffgas befreit, von Neuem filtrirt und alsdann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunstet. Gegen das Ende des Verdampfens wurde der ziemlich geringe Rückstand auf einmal stark braun und stellte schliesslich eine amorphe, am Rande klare Masse dar, die einen Geruch nach Essigsäure (von dem Bleiessig herrührend) verbreitete und blaues Lakmus schon in gewisser Entfernung röthete. Mit Wasser übergossen löste sie sich leicht unter Abscheidung von braunen Flocken auf; die filtrirte Lösung wurde nun, wie folgt, geprüft.

Mit *Gerbsäure* versetzt, entsteht nur eine Trübung, ebenso wird durch *Kaliumeisencyanür* nur sehr geringe Trübung hervorgerufen.

Kalkwasser färbt die Lösung etwas dunkler, jedoch nicht stärker beim Kochen; weder in der Kälte noch in der Wärme entsteht ein Niederschlag.

Kohlensaures Kali färbt in der Kälte dunkelbraun, beim Erhitzen nicht intensiver. Gasentwickelung wurde in kaum bemerkbarer Weise beobachtet, vielleicht weil zu viel kohlensaures Kali auf einmal hinzugefügt worden.

Chlorcalcium, dann Ammoniak und Alkohol erzeugte nur Trübung, bald jedoch sammelte sich ein bräunlicher durchscheinender Niederschlag.

Mit *Bleizucker* entstand ein geringer durchscheinender Niederschlag, während die darüber stehende Flüssigkeit sauer reagirt.

Mit *Bleiessig* ein voluminöser, lichtbräunlicher Niederschlag, die darüber stehende Flüssigkeit reagirt alkalisch. Der Niederschlag löste sich nicht sichtbar in kochendem Wasser, wesshalb die bei der Isolirung der Säure gehegte Besorgniss, dass sich die Bleiverbindung in dem Auswaschwasser löse, wohl nur in gewisser Beziehung richtig sein kann. In Ammoniak löst sich der Niederschlag beim Erhitzen zum Theil auf und es scheiden sich beim Erkalten *krystallinische* Flittern ab, ja *der ganze Niederschlag nimmt nach und nach eine krystallinische Beschaffenheit an, wenn man ihn einige Male mit Ammoniak aufkocht.*

Eisenchloridlösung in stark verdünntem Zustande erzeugt eine *dunkelbraune* Färbung und nachherige leichte Trübung; im Sonnenlicht entfärbt sich die Flüssigkeit etwas; *überschüssiges Ammoniak brachte keinen Niederschlag hervor.*

Nach 2—3 Tagen bemerkte ich in der eisenhaltigen, nicht mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit *kleine Kryställchen*, die sich in mehr hinzugefügtem Wasser nicht leicht lösen.

Salpetersaures Silberoxyd: weisser, schwerer, fast pulverförmiger Niederschlag, der bald schmutzig erscheint und sich im Tageslicht violett färbt, doch bei weitem nicht so schnell, wie der bei der oben erwähnten Voruntersuchung erhaltene Silberniederschlag. *In verdünnter Salpetersäure scheint er sich, selbst beim Erhitzen, nicht zu lösen; in Ammoniak dagegen löst er sich vollständig, wenngleich eine ziemliche Menge davon erforderlich ist.* Aus der ammoniakalischen Lösung *scheiden sich beim allmählichen Verdunsten des Ammoniak kleine Kryställchen auf der Oberfläche der Flüs-*

sigkeit ab; beim weitern Verdampfen bis fast zur Trockne bleibt jedoch die noch vorhandene Flüssigkeit vollkommen klar.

So interessant auch die mitgetheilten Reactionen sind, liefern sie dennoch keinen bestimmten Aufschluss über die Natur der betreffenden, in Wasser und Alkohol löslichen, sauren Substanz, und es bleibt nun also nichts anderes übrig, als eine jener krystallisirten Verbindungen des Bleis, Silbers oder Eisens genauer zu studiren und sie der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Vorhin erwähnte ich, dass beim Filtriren der wässrigen Lösung desjenigen Rückstandes, der durch Verdampfung des spirituösen Auszuges der Paränusskerne erhalten wurde, eine braune, schmierige, fettige Masse auf dem Filtrum zurückblieb; wenn nun die Untersuchung dieser Substanz eigentlich nicht in den Kreis der vorliegenden Abhandlung gehört, so vermag ich dieselbe doch nicht ganz mit Stillschweigen zu übergehen, da die durch sie unterschiedenen Stoffe als Nebenbestandtheile des Bertholletia-Saamens von hohem Interesse sind.

Die schmierige Masse wurde mit Alkohol von 0,810 sp. G. übergossen; sie löste sich darin fast vollständig zu einer klaren braunen Flüssigkeit, aus der sich nach und nach durch Verdampfen des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur eine etwas undeutlich krystallisirte Substanz abschied. Diese Substanz wurde auf einem Filtrum gesammelt, mit kaltem Alkohol abgewaschen und zwischen Filtrirpapier wiederholt gepresst, sie zeigte alsdann ganz die physikalischen Eigenschaften eines bräunlich gefärbten *Wachses*, das durch Kneten zu einem Cylinder geformt und als solcher vorläufig aufbewahrt wurde. Die von dem Wachs geschiedene alkoholische Flüssigkeit wurde in einem Becherglase verdampft und hinterliess beim Erkalten eine dunkelbraune, dicklich ölige Flüssigkeit, in der sich ein harter Körper abgeschieden hatte; auf Zusatz von Aether löste sich die ölige Substanz, nicht aber der harte Körper; letzterer *zerfloss an der Luft, schmeckte süss und gab mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Aetzkali* eine klare Lösung, die bei gelinder Wärme Kupferoxydul ausschied; er war

also *zerfliesslicher Zucker*, der von der fettigen Masse umhüllt, der Lösung durch Wasser entgangen war (siehe p. 189).

Von der öligen braunen Substanz wurde der Aether verdampft, und da sie eine sehr deutlich saure Reaction zeigte, so wurde sie mit Wasser geschüttelt: nach mehreren Stunden war sie stark aufgequollen und liess sich dann in dem Wasser zu bräunlichen fettartigen Partikeln zertheilen, die sich in der Ruhe auf der Oberfläche des Wassers ansammelten. Das Wasser erschien dabei opalisirend und reagirte selbst nach mehreren Tagen des Zusammenstehens nicht bedeutend sauer, während die fettartige Masse dagegen sehr starke saure Reaction zeigte.

Das Ganze wurde nun auf ein leinenes Seihetuch gebracht, so viel als möglich abtröpfeln gelassen und endlich die aufgequollene fettige Masse in einer Porcellanschale im Wasserbade abgedampft, wobei sie schliesslich ihre frühere ölige Beschaffenheit annahm. Wird sie mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. übergossen, so löst sie sich nur zum Theil, indem sich ein brauner, fast schwarzer Absatz bildet; aus diesem Absatz schmilzt, auf Platinblech erhitzt, eine Substanz heraus, die sich wie Wachs kneten lässt und mit heller Flamme brennt, also wahrscheinlich noch ein Rückstand von dem schon früher erwähnten Wachs ist; der übrige Theil des Absatzes verbreitet beim Erhitzen den Geruch von verkohlenden Proteïnsubstanzen, auch wurde angefeuchtetes Lakmuspapier sehr schwach, aber unverkennbar gebläut.

Die vom Absatze getrennte braune, schwach ins Grüne schillernde spirituöse Lösung reagirt sehr stark sauer; ein Theil davon wurde mit Wasser versetzt und erschien dann milchig, sie klärte sich durch Zusatz von Ammoniak nur etwas auf, und fügte man endlich *salpetersaure Silberlösung hinzu, so färbte sie sich über Nacht dunkelbraun, während am Boden eine geringe Quantität kleiner Kryställchen abgeschieden war* (*Reaction der sauren Harze*).

Der andere Theil der spirituösen Lösung wurde abgedampt und der ölige Rückstand mit concentrirter Aetzkalilauge im Wasserbade behandelt; es bildete sich ein

dicker, klarer, brauner Seifenleim, der in mehr Wasser vollkommen löslich war: demnach war auch ein *in Alkohol lösliches Oel* in dem Bertholletia-Saamen vorhanden, das durch Pressen derselben nicht abgeschieden werden kann, denn das durch diese Operation gewonnene gelbliche Oel zeigt *keine* Löslichkeit in Alkohol.

Der Seifenleim wurde in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt, im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser behandelt und die entstandene Lösung mit Kochsalz versetzt, wobei sich eine bräunlich gefärbte Seife abschied. Dieselbe Operation des Auflösens und Abscheidens wurde noch einmal vorgenommen, alsdann wurde die Seife mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade zersetzt, wobei sich ein öliges braunes Liquidum abschied, das zu einer etwas krystallinischen weichen Masse erstarrte, die wiederholt mit Wasser ausgesüsst, dann in Aether gelöst und zum Verdunsten des Aethers bei Seite gestellt wurde. Sie stellte alsdann eine weiche, bräunliche, etwas krystallinische Substanz dar, die sich mit Leichtigkeit in Alkohol löst, bei geringer Temperatur zu einem öligen, braunen Liquidum schmilzt, einen Fettfleck erzeugt und sowohl selbst, als in ihrer spirituösen oder ätherischen Lösung sehr stark sauer reagirt, also den Charakter einer fettigen Säure trägt.

Wenden wir uns nun wieder zur Untersuchung des Klebermehls.

Wir haben bisher nur den in kaltem Wasser löslichen Theil desselben makrochemisch geprüft, betrachten wir nun aber auch den unlöslichen Theil.

Durch das Mikroskop wissen wir schon, dass dieser Theil hauptsächlich aus den Kleberkrystallen und den Weisskernen Hartig's besteht. Er wurde mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis Essigsäure, Gerbsäure, Kalkwasser nur noch Spuren von Caseïn in der ablaufenden Flüssigkeit anzeigten, alsdann wurde er mit einer nicht zu grossen Menge stark verdünnter Ammoniakflüssigkeit übergossen, wodurch sich die Krystalle lösten, während die Weisskerneund das Zellgewebe unversehrt zurückblieben. *Die abfiltrirte Flüssigkeit verhielt sich nun ganz so, als enthielte*

sie bedeutende Mengen Caseïn und eine geringe Menge Albumin (auf Nebenbestandtheile wurde in dieser Lösung keine Rücksicht genommen). Wurde also die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, so entstand nur eine geringe Menge eines Gerinsels; wurde Essigsäure hinzugesetzt, so entstand ein sehr starker weisser Niederschlag, der sich in einem Ueberschuss der Säure löste; in der essigsauren Lösung brachte Gerbsäure einen weissen Niederschlag hervor, der später zu einer grauen Masse zusammenging; Kalkwasser endlich erzeugte beim Kochen eine bedeutende Menge zusammenklebender Flocken.

Wenn hiernach nun erwiesen war, dass die Kleberkrystalle Hartig's hauptsächlich aus Caseïn bestehen, so hatte anderseits das Mikroskop gezeigt, dass diese Krystalle keineswegs die einfache Beschaffenheit sonstiger Krystalle, sondern eine complicirte, fremdartige Zusammensetzungsweise besitzen und eigentlich nur als Bläschen mit krystallinischem Inhalt zu bezeichnen sind; es war demnach von Wichtigkeit, das Caseïn in wirklich einfachen Krystallen zu erhalten. Meine Bemühungen (dies Journ. LXXIV, 436) wurden mit Erfolg gekrönt und die Darstellungsweise des krystallisirten Caseïns ist so einfach, dass man mit Leichtigkeit bedeutende Quantitäten desselben darstellen kann. Man übergiesst nämlich 1 Th. Klebermehl mit 10—12 Th. Wasser und erhitzt das Ganze bei 40—50° C. einige Zeit im Wasserbade; hierbei lösen sich nämlich auch die Kleberkrystalle Hartig's. Die Lösung wird nun abfiltrirt und von Neuem bei 40—50° C. im Wasserbade zum allmählichen Verdunsten (ohne jedoch in der Lösung zu rühren) erhitzt; nach einigen Stunden schon beginnt die Ausscheidung des krystallinischen Caseïns in weisser, zusammenhängender Masse. Es ist nicht rathsam, das Abdampfen zu weit zu treiben, da überdiess später keine krystallinische Abscheidung erfolgt. Während des Abdampfens bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Haut, die wahrscheinlich zu Boden sinkt und sich wieder erneuert, denn stets habe ich die krystallinische Caseïnmasse von einer zusammenhängenden klebrigen Decke überkleidet gefunden. Man giesst nun die Mutter-

lauge ab, lässt gehörig abtröpfeln und wäscht mit kaltem, destillirtem Wasser aus; die Anwendung von warmem Wasser, worin die Krystalle etwas löslich sind, ist nicht zweckmässig, da dieselben, an und für sich schon von ziemlich weicher, klebriger Beschaffenheit, leicht zusammenballen. Mag man nun aber so lange, wie diese Krystalle es gestatten, mit Wasser auswaschen, stets röthen sie, mit Wasser angefeuchtet, blaues Lakmuspapier, und es ist bemerkenswerth, dass diese Röthung genau den Umfang der Caseïnmasse zeigt, sich auch durch Aufsaugung und Anziehung des Lakmusfarbestoffes bis in die Caseïnmasse hineinstreckt, dass aber die auf dem Lakmuspapier weitergehende feuchte Zone die blaue Farbe unverändert beibehält. Auch durch anhaltendes Aussüssen mit Alkohol geht die saure Reaction nicht verloren, so dass ich gezwungen bin, *diese Krystalle als eine Verbindung von Casein mit jener Säure anzusehen, deren Reaction ich zum Theil schon mitgetheilt und die offenbar die Löslichkeit des Caseïns in Wasser vermittelt.*

Durch die Behandlung der Krystalle — die ich der Kürze halber schlechtweg als Caseïnkrystalle bezeichne — mit Alkohol tritt eine Veränderung mit ihnen ein; während sie vorher eine klebrige Beschaffenheit besassen, ist diese jetzt verschwunden; vorher lösten sie sich mit Leichtigkeit in Ammoniak, jetzt bleibt die ammoniakalische Flüssigkeit selbst bei starkem Schütteln lange Zeit vollständig trübe; *es ist also das Casein unter Beibehaltung der Krystallform durch den Alkohol coagulirt wurden.*

In verdünnter Aetzkalilösung lösen sich die coagulirten Krystalle, besonders beim Erwärmen, sehr leicht zu einer vollkommen klaren, farblosen Flüssigkeit auf. Eine solche Lösung bleibt, selbst wenn sie nur schwach alkalisch reagirt, beim Kochen klar und zeigt nur geringe Opalisirung; auf Zusatz von Essigsäure entsteht ein weisser Niederschlag, der sich leicht in einem Ueberschuss der Säure löst. *Wird die schwach alkalische Lösung mit Milchzucker und Labflüssigkeit versetzt* und in einem nur leicht bedeckten Gefäss bei Seite gestellt, *so tritt ganz allmählich eine Säuerung ein, so dass nach Verlauf der ersten 24 Stunden*

die alkalische Reaction fast vollständig verschwunden und nach fernern 24 Stunden eine schwache Säuerung und vollständige Coagulation eingetreten ist; die coagulirte Flüssigkeit, die zuerst milchig und gallertartig erscheint, scheidet sich bald, wie die coagulirte Thiermilch, in eine klare molkenähnliche Flüssigkeit und in weisse Caseïnklumpen, die theils an der Oberfläche schwimmen, theils auf dem Boden des Glases liegen.

Wenn man den wässrigen Auszug des Klebermehls statt bei 40—50° C. unter der Luftpumpe abdampft, so scheiden sich allerdings auch bedeutende Mengen krystallisirten Caseïns ab, allein diese Krystalle haben eine *körnerartige* Beschaffenheit, ohne deutlich hervortretende Krystallflächen; nebenbei bilden sich auch hier hautartige, nicht krystallinische Massen, die sich wie der aus dem Weizenmehl darstellbare Kleber (Pflanzenfibrin) verhalten; sie klebten zwischen den Fingern, konnten in Fäden gezogen werden, wurden beim Austrocknen bräunlich, gummiartig zerfallend und zerreiblich; mit kaltem Wasser übergossen, erscheinen sie wieder weich, klebend und undurchsichtig, unter kochendem Wasser verloren sie aber vollständig ihre klebende Eigenschaft, wurden zerreiblich und undurchsichtig weiss, waren also in einen coagulirten Zustand übergegangen; beim Austrocknen dieses coagulirten, unreinen, amorphen Caseïns, das übrigens, wie das krystallisirte sauer reagirt, wurde es wieder bräunlich durchscheinend, erschien aber, mit kaltem Wasser in Berührung gebracht, sehr bald von Neuem undurchsichtig weiss; die Klebrigkeit blieb verschwunden. Es scheint hiernach, dass die Bezeichnung Pflanzenfibrin vollständig in der Phytochemie gestrichen werden müsse und dass alles das, was man bisher mit diesem Worte bezeichnete, nichts weiter sei, als unreines, amorphes, mit einer Säure verbundenes Caseïn.

Anmerkung.

Mit dem Kleber der Cerealien ist ebenfalls eine Säure vorhanden, denn eine Schnittfläche des Weizen- oder Roggenkornes auf angefeuchtetes Lakmuspapier gelegt, markirt sich durch Röthung zuerst in ihrer Peripherie also da,

wo die Kleberzellen auftreten. Aber auch die im Innern des Kornes liegenden Amylonzellen zeigen saure Reaction, die zwar schwach, aber doch unverkennbar hervortritt, wenn man einige Partikelchen auf recht empfindliches Lakmuspapier bringt. Dass in den Zellen der Kartoffel eine sauer reagirende Flüssigkeit vorhanden ist, ist eine längst bekannte Thatsache, die zu wenig in Betracht gezogen worden und doch, wie mir scheint, den Schlüssel für eine Erscheinung bietet, die bis jetzt von vielen Seiten bezweifelt worden ist, nämlich die theilweise Löslichkeit des zerriebenen Stärkemehls in kaltem Wasser (dies. Journ. LVI, 408). Ich muss gestehen, dass diese Erscheinung allerdings etwas Räthselhaftes hat, zumal es feststeht, dass eine Amylonlösung nach Verlauf von einiger Zeit Amylon als unlösliche Modification absetzt, während die darüber stehende Flüssigkeit keine durch Jod nachweisbare Stärke aufgelöst hält und dass ferner der Stärkekleister durch öfteres Ausziehen mit Wasser von allem löslichen Amylon befreit werden kann.

Nimmt man nun aber an, dass ein kleiner Theil des in den Amylonbläschen vorhandenen Amylons mit derjenigen Säure verbunden ist, die in dem wässrigen Zellsaft vorhanden ist, so entsteht auf einmal Licht in dieser Angelegenheit. Man könnte dann allerdings nicht schlechtweg sagen: die Amylonbläschen enthalten lösliches und unlösliches Amylon, sondern unlösliches Amylon und mit Säure verbundenes und dadurch in kaltem Wasser lösliches Amylon.

In dem Pflanzenkörper ist also, wie es scheint, das lösliche Amylon im freien Zustande nicht vorhanden; man würde das Letztere nur dadurch erhalten, dass man unlösliches Amylon (also auch Stärkekleister, den man durch Ausziehen mit kaltem oder lauem Wasser von allen löslichen Stoffen befreit hat) mit Wasser kocht und die entstandene Lösung durch Alkohol fällt.

Die Kartoffelstärke, so wie sie im Handel existirt, zeigt, auf Lakmuspapier gebracht, eine sehr deutliche saure Reaction, die nicht verschwindet, wenn man sie auch anhaltend mit Wasser auswäscht; durch warmen Alkohol

dagegen lässt sich die saure Reaction bedeutend vermindern. Es rührt diese Erscheinung, wie ich glaube, nicht von jener Säure her, die auch in dem Zellsaft enthalten ist, sondern von einer fetten oder fettähnlichen Säure, die schon von Payen beobachtet worden ist, und in der That hinterlässt der alkoholische Auszug bei seinem Verdampfen einen bräunlichen, stark sauer reagirenden Rückstand, der auf Papier einen Oelfleck erzeugt.

Dass aber diese fette Säure nicht die Ursache der theilweisen Löslichkeit von zerriebenem Stärkemehl in kaltem Wasser sein kann, geht, abgesehen von allem Uebrigen, einfach daraus hervor, dass das mit Alkohol ausgesüsste Mehl noch immer eine Amylonlösung mit kaltem Wasser liefert.

Eine merkwürdige Erscheinung, die durch mehrere Versuche festgestellt wurde, möchte ich bei dieser Gelegenheit gleichfalls erwähnen. Wenn man nämlich 16 Theile klarer Amylonlösung mit etwa 1 Theil einer klaren verdünnten Eiweissflüssigkeit (Hühnereiweiss mit so viel Wasser versetzt, dass es sich filtriren lässt) vermischt, so zeigt es sich, *dass in demselben Zeitraum, in dem sowohl die unversetzte Amylonlösung, als auch die unversetzte diluirte Eiweissflüssigkeit noch klar sind, schon ein weisser, voluminöser Niederschlag*, der sich wie unlösliches Amylon verhält, *in jenem Gemenge entstanden ist.* Etwas Aehnliches tritt ein, wenn man statt thierischer Eiweissflüssigkeit, filtrirten Kartoffelsaft anwendet, der bekanntlich eine Proteïnsubstanz gelöst enthält und, wie schon oben bemerkt, sauer reagirt; *auch hier tritt die Ausscheidung des Amylons weit früher ein, als in der unversetzten Amylonflüssigkeit;* der abgeschiedene Niederschlag ist aber in diesem Falle *nicht* unlösliches Amylon, da er durch Schütteln mit kaltem Wasser sich wieder löst und die Lösung durch Jod tief blau gefärbt wird.

Bleibt der Niederschlag, der sich in einer unversetzten oder mit Eiweiss versetzten Amylonlösung gebildet hat, mehrere Monate lang unter der Flüssigkeit, wobei eine Schimmelbildung auf der Oberfläche desselben eintritt, wird er dann auf ein Filtrum gebracht, ausgesüsst und suspendirt man ihn von Neuem in Wasser, so tritt

auf Zusatz von Jod keine Farbenveränderung ein, die Flüssigkeit erscheint so braun, als wäre keine andere Substanz zugegen; senkt sich jedoch der Niederschlag zu Boden, so erscheint er nicht weiss, sondern schmutzig hellbraun, bis schwarzbraun, je nachdem wenig oder viel Jod hinzugefügt worden; unter dem Mikroskop ist diese Farbe selbst bei geringer Vergrösserung nicht intensiv und leicht übersehbar. Kocht man aber den Niederschlag zuerst mit Wasser und setzt erst nach dem Erkalten Jod hinzu, so entsteht dagegen eine tief dunkelblaue Färbung; blau färbt sich der durch Jod braun gewordene Niederschlag nach einiger Zeit auch durch Stehenlassen mit Jodkalium-Jodlösung.

Es versteht sich von selbst, dass die hier gemachten Mittheilungen einer specielleren und im grösseren Maassstabe ausgeführten Untersuchung bedürfen, um zu einer richtigen Einsicht in die Erscheinungen zu gelangen.

Der wässrige Auszug des Klebermehls (auf 1 Theil Klebermehl 10—12 Theile Wasser) bildet, selbst wenn man ihn mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt, nach Verlauf von etwa 2 Tagen von selbst starke Absätze körnig krystallisirenden Caseïns, die ebenso aussehen, wie das unter der Luftpumpe erhaltene; dabei wimmelt die darüber stehende Flüssigkeit von einer Unzahl von Vibrionen, obgleich die Nase nicht merklich afficirt wird und was noch besonders beachtenswerth ist, die Flüssigkeit nimmt nach mehreren Tagen, indem eine etwas dunklere Färbung eintritt, einen auffallenden Dichroismus an, indem das durchgehende Licht bräunlich, das reflectirte grünlich erscheint, auch zeigt sie nach Marbach's Beobachtung (die ich nur bestätigen kann) eine dem Uranglase ähnliche, starke Fluorescenz. Diese Veränderung scheint rascher einzutreten, wenn man die Flüssigkeit z. B. durch Ammoniak schwach alkalisch macht, wie denn auch eine Zersetzung des Caseïns in solcher alkalischen Flüssigkeit in kurzer Zeit eintritt und sich durch den Geruch sehr unangenehm bemerkbar macht.

Die Caseïnmasse, wie sie aus einer bei 40—50° C.

erwärmten Lösung ausgeschieden wird, ist eine Zusammenhäufung einer Unzahl sehr gut ausgebildeter Kryställchen, die allerdings nur mikroskopische Grösse besitzen, doch ist es mir gelungen, sie schon von solcher Beschaffenheit zu erlangen, dass man sie mit blossem Auge erkennen konnte; im Sonnenlicht gewahrt man die krystallinische Beschaffenheit der trocknen Caseïnmasse ebenfalls ganz deutlich, indem das Licht sehr stark von den kleinen Flächen reflectirt wird.

Die Form der Krystalle ist die einer 6seitigen dicken Tafel; die Flächen sind in der Regel gerade, doch findet man auch häufig Krystalle, bei denen sie stark gekrümmt sind, und es scheint, als wenn dieses vorzugsweise *beim Herauskrystallisiren aus kalten Lösungen* stattfindet, wesshalb denn auch die unter der Luftpumpe erhaltenen Krystalle ein körnerartiges Ansehen besitzen.

Die Form gehört unzweifelhaft dem regulären System an, und man erhält genau dieselben Verhältnisse, wenn man ein Octaëder parallel einer seiner Octaëder-Flächen in 3 gleiche Theile zerlegt denkt: der mittlere Theil stellt dann in jeder Beziehung eine jener 6seitigen Tafeln dar.

In meiner ersten Mittheilung über diese Krystalle (s. dies. Journ. LXXIV, 436) und auch später (Bot. Zeitung 1859. p. 22) habe ich die Behauptung aufgestellt, dass sie das polarisirte Licht nicht afficiren; so müsste man allerdings auch ohne weitere Beobachtung schliessen, da gemeinhin angenommen wird, dass die Krystalle des regulären Systems in allen Richtungen nicht doppelbrechend wirken; jedenfalls war diese Meinung wohl hauptsächlich die Ursache, dass ich die schwache Doppelbrechung, die bei den Caseïnkrystallen in der That stattfindet, übersah, bis H. v. Mohl mich auf meinen Fehler aufmerksam machte.

Ich habe nun nachträglich die betreffenden Beobachtungen mit dem Polarisationsmikroskop von Neuem aufgenommen, legte jetzt aber auf Mohl's Rath die coagulirten Caseïnkrystalle in Anis- oder Nelken-Oel statt in Wasser; die Doppelbrechung ist bei Anwendung dieses Hülfsmittels nicht zu übersehen, und wir hätten also bei

diesen winzigen Caseïnkrystallen dasselbe, was Brewster zuerst am Analcim, Biot am Alaun, Flussspath und Kochsalz, Mitscherlich am chlorsauren Natron und Marbach am salpetersauren Baryt und Strontian, am bromsauren Nickeloxydul und Kobaltoxydul etc. beobachtete, eine Erscheinung, die Biot als Folge einer secundären Wirkung betrachtet, nämlich als Folge des lamellenartigen Baues der Krystalle, wesshalb er sie auch mit dem Namen *Polarisation lamellaire* bezeichnete.

Dass ein lamellenartiger Bau bei den Caseïnkrystallen ebenfalls vorhanden ist, lässt sich sehr schön durch Einwirkung von Ammoniak auf coagulirte Krystalle nachweisen; auffallend bleibt es aber, dass schon so kleine Krystalle jene Polarisation zeigen, während die vorhin aufgezählten Körper erst in ziemlich bedeutender Dicke wirksam werden; allein auch die Caseïnkrystalle zeigen, nur wenn sie auf der hohen Kante liegen, die nachfolgend beschriebenen Erscheinungen mit aller Deutlichkeit.

Werden die Nicols parallel gestellt, erscheint also das Gesichtsfeld hell, so erblickt man die Krystalle in 4 verschiedenen Lagen hell und in 4 mit jenen wechselnden Lagen etwas verdunkelt.

Werden die Nicols gekreuzt, ist also das Gesichtsfeld dunkel, so erscheinen die Krystalle in 4 Lagen dunkel und in 4 Lagen erhellt; operirt man hierbei mit recht günstigem Tages- oder mit Lampen-Licht, so sieht man jedoch bei recht aufmerksamer Betrachtung der auf den schmalen Seitenflächen liegenden Krystalle, dass die Erhellung derselben nicht gleichmässig erfolgt, dass vielmehr jene Fläche sich in 4, mit ihren Spitzen einander berührende, ungleich erhellte Dreiecke getheilt hat; je zwei derselben liegen also einander gegenüber und zwar sind die, welche die längere Seite der Krystallfläche zur Basis haben, verhältnissmässig stark erleuchtet, nehmen jedoch nach ihren Spitzen zu an Helligkeit ab, so dass sie fast unmerklich in die beiden anderen schmalern Dreiecke, welche verdunkelt erscheinen, übergehen. Es ist nicht leicht, dieses Verhältniss auf den ersten Blick wahrzunehmen, und selbst wenn man sich damit vertraut gemacht hat, gehört Ruhe,

Aufmerksamkeit und sorgsame Einstellung des Mikroskops dazu, um die Erscheinungen von Neuem zu erfassen; zweckmässig fand ich es, den Spiegel des Mikroskopes schwach auf und nieder zu bewegen, so dass das Gesichtsfeld bald etwas dunkler, bald heller aussieht; bei diesem hellen Gesichtsfelde glaube ich sogar zu erkennen, dass ein kaum sichtbares dunkles Kreuz, dessen Schenkel von den 4 Ecken der schmalen Krystallfläche ausgehen, zwischen jenen ungleich erhellten Dreiecken liegt.

Nimmt man bei diesen Versuchen eine Glimmer- oder Gypsplatte zu Hülfe und zwar von einer solchen Dicke, dass das Roth erster Ordnung erscheint, so erscheinen die Caseïnkrystalle je nach ihrer Lage bald gelb, bald violettroth, bald ebenso, wie das Gesichtsfeld selbst gefärbt; dreht man nun das ganze untere System, d. h. den untern Nicol, die auf ihm befestigte Glimmerplatte und das Objectglas, nach Links um seine Achse, so geht das rothe Gesichtsfeld sehr bald in ein grünes über; während dieses Ueberganges nimmt die Intensität der gelben Farbe des fixirten Caseïnkrystalles zu. Ist das Gesichtsfeld vollständig grün geworden, so fängt die Farbe des Krystalles, wie die des Gesichtsfeldes, bei weiterer Drehung an zu erbleichen und dieses Erbleichen des Krystalles nimmt zu, bis während des Ueberganges vom schwach grünlichen zum schwach röthlichen Gesichtsfelde die Farbe des Krystalles in ein schwaches Violett umschlägt. Diese letztere Färbung wird nach und nach intensiver, erbleicht aber vollständig, wenn die Intensität des rothen Gesichtsfeldes zunimmt, bis endlich beim dunkelsten Roth, wenn also die Drehung den ersten Halbkreis durchlaufen hat, plötzlich die gelbe Farbe des Krystalles wieder auftaucht. Für den zweiten Halbkreis ist die beschriebene Farbefolge dieselbe, so dass also der Krystall bei einer ganzen Umdrehung zweimal gelb, zweimal violettroth und viermal entfärbt erscheint.

Lässt man von dem untern System bei vorhergehender Einstellung auf das intensivere Roth den Nicol und die Glimmerplatte unberührt und dreht nur die Objectplatte, so erbleicht die gelbe Farbe des Krystalles, um in

Violett überzugehen, das von Neuem erbleicht, um sich in Gelb zu verwandeln etc., so dass auch bei diesem Versuche zweimal Gelb, zweimal Violett und viermal Erbleichung auftritt.

Eine Circularpolarisation, wie sie von Marbach (Pogg. Ann. XCI, 482 und XCIV, 412) an Krystallen des regulären Systems nachgewiesen worden ist, findet also bei den Caseïnkrystallen, wenigstens bei dieser geringen Grösse in keiner erkennbaren Weise statt.

Zum Studium der Circularpolarisations-Erscheinungen an und für sich vermittelst des Polarisationsmikroskopes empfehle ich folgende einfache Vorrichtung: man befestigt eine 1,5—2 Zoll hohe, im Innern geschwärzte Metallröhre, deren innerer Durchmesser nur wenige Linien zu betragen braucht, vermittelst Wachs auf einem Objectglase, doch so, dass die von der Röhre umschlossene Glasstelle vollkommen rein bleibt und füllt nun die Röhre mit klarem Zuckersaft; nimmt man nun auf irgend eine Weise, z. B. mittelst eines Glasstabes nach und nach einige Tropfen des Zuckersaftes heraus, so kann man die Erscheinungen der Circularpolarisation ohne besondere Mühe an Schichten der verschiedensten Dicke studiren, und schiebt man schliesslich die ganze Vorrichtung bei Seite und beobachtet einen Tropfen Zuckersaft unmittelbar zwischen Deck- und Objectglas, so hat man es mit einer wirklich mikroskopisch dünnen Schicht zu thun und überzeugt sich leicht, dass dann (beim Zuckersaft wenigstens) eine Einwirkung auf das polarisirte Licht nicht zu beobachten ist.

Eine Elementaranalyse der Caseïnkrystalle, die selbst jetzt schon von hohem Interesse gewesen wäre, habe ich noch nicht ausführen können, doch wurde eine vorläufige Gewichtsbestimmung des Wasser- und Aschen-Gehaltes unternommen; hiernach verloren 0,633 lufttrocknes Caseïn bei mehrstündigem Verweilen in einem Luftbade von 100° C = 0,672, also 11,37 p.C. Feuchtigkeit. Die bei 100° C. entwässerten Krystalle wurden nun verkohlt, was unter Schmelzen und starkem Aufblähen stattfand; die glänzende Kohle wurde vorsichtig zerdrückt und hinter-

liess bei der Verbrennung, welche langsam, aber gut erfolgte, einen Rückstand, der 0,001 wog, also für 0,633 lufttrocknes Caseïn berechnet, fast 0,16 p.C. betrug.

Als letzter Hauptbestandtheil des Klebermehls blieben nach dessen Behandlung mit kaltem Wasser und verdünnter Ammoniakflüssigkeit: die Weisskerne Hartig's, die dann gewöhnlich mit mehr oder weniger Zellgewebe des Nusskernes vermengt sind. Durch die mikroskopische Untersuchung wissen wir schon, dass diese Weisskerne in verdünnten Säuren auflöslich sind. Sie wurden also, nachdem sie sorgfältig ausgewaschen waren, mit einem Gemisch von 1 Theil *Acetum concentrat. Pharm. bor.* und 16 Theilen Wassers übergossen und über Nacht stehen gelassen. Die von dem Rückstande abfiltrirte Lösung zeigte nun folgende Reactionen:

Gerbsäure, kein Niederschlag.

Alkohol, sofort weisse dicke Fällung.

Aetzkali, erzeugt zuerst gelatinöse Flocken, dann wird die Flüssigkeit dickschleimig und durchscheinend; auf Zusatz von mehr Kali wird sie allerdings liquider und durchscheinender, doch erfolgt selbst durch Kochen keine vollständige Lösung; durch starken Alkohol wird die alkalische Flüssigkeit weisslich getrübt und setzt sehr bald einen flockigen weissen Niederschlag ab.

Ammoniak, erzeugt einen weisslichen durchscheinenden Niederschlag, indem die Flüssigkeit dickschleimig wird; in einem Uebermaass des Fällungsmittels löst sich der Niederschlag nicht.

Kalkwasser, giebt zuerst keine Fällung, dann aber einen weisslichen durchscheinenden Niederschlag, indem die Flüssigkeit dicklich schleimig wird.

Borax, einen weissen durchscheinenden Niederschlag, indem die Flüssigkeit dickschleimig wird; auf Zusatz von Wasser und durch Kochen bildet sich nachher bald ein flockiger weisser Absatz.

Chlorcalcium, kein Niederschlag; beim Erhitzen aber entsteht ein flockiger weisser Niederschlag, der nach dem Erkalten in einiger Zeit wieder vollständig verschwindet.

Alaun, im ersten Augenblick kein Niederschlag, dann aber plötzlich eine starke weisse Fällung.

Wasserglas, zuerst ein Niederschlag wie durch Aetzkali; durch mehr Wasserglas verschwindet derselbe nach kurzer Zeit vollkommen, doch erscheint die Flüssigkeit etwas schleimig und erstarrt nachher zu einer klaren Gallerte.

Eisenchlorid, im verdünnten Zustande hinzugefügt, ein *weisser* Niederschlag, der durch Kochen sich nicht färbt, auch nicht verschwindet; auf Zusatz von Aetzkali färbt die Flüssigkeit sich braun, ohne dass der Niederschlag gelöst wird.

Schwefelsaures Kupferoxyd, bläulicher Niederschlag; auf Zusatz von Aetzkali und durch Kochen wird der Niederschlag blau, ohne dass eine Schwärzung erfolgt.

Bleiessig, weisser dicker Niederschlag.

Bleizucker, weisser dicker Niederschlag.

Zinnsolution, weisser durchscheinender Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul, sehr starker, weisser, flockiger, aber schwerer Niederschlag, der beim Kochen weiss bleibt.

Wenn die mitgetheilten Reactionen auch nicht in allen Punkten genau mit denen übereinstimmen, welche von den verschiedenen Arten des Pflanzenschleims im Allgemeinen bekannt sind, so weisen sie doch unzweifelhaft auf einen zu dieser Klasse gehörigen Körper hin; ich habe demnach auch für den unbestimmten Ausdruck Hartig's Weisskern den bestimmten Namen Schleimbläschen gebraucht, durch den man sofort erfährt, welche Substanz vorherrschend in jenen Gebilden deponirt ist. Dass ausser Schleim noch andere Stoffe in den Schleimbläschen enthalten sind, haben wir bereits durch die mikroskopische Untersuchung erfahren, da diese Bläschen nach der Einwirkung von Aetzkali und Pigmentlösung sich mehr oder weniger gefärbt zeigen. Hiernach musste also noch eine proteïnähnliche Substanz zugegen sein, und in der That zeigt der Rückstand nach Behandlung der Schleimbläschen mit verdünnter Essigsäure nicht allein zerrissenes Zellgewebe, sondern auch kleine Mengen einer grumösen Masse, die unregelmässig zwischen dem Zell-

gewebe vertheilt lag und die das Mikroskop als farbeanziehend und durch Jod braun werdend, erkennen liess.

Zur nähern Prüfung wurde der Rückstand gut ausgewaschen und dann in 2 Theile getheilt, von denen der eine mit concentrirter Essigsäure, der andere mit sehr verdünnter Aetzkalilauge übergossen wurde. Beide Theile liess man über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen und filtrirte dann.

In der *alkalischen* Lösung entstand nun auf Zusatz von Essigsäure eine weisse Trübung, die durch einen Ueberschuss von Säure nicht vollständig verschwand, indem die Flüssigkeit etwas opalisirend blieb; wurde nun Gerbsäure hinzugefügt, so bildete sich von Neuem eine Trübung und es sammelten sich bald ins Graue ziehende Flocken auf dem Boden des Glases.

Die durch Essigsäure aus dem zweiten Theile des Rückstandes bereitete Lösung wurde etwas verdünnt und mit soviel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit noch sauer reagirte; auch in dieser Flüssigkeit erzeugte Gerbsäure eine Trübung und es sammelten sich nach einiger Zeit graue Flocken am Boden des Glases.

Man sieht also, dass in den Schleimbläschen, ausser Pflanzenschleim als Hauptbestandtheil, in der That auch noch ein Körper vorhanden ist, der sich wie eine Proteinsubstanz verhält; eine genauere Erkennung derselben musste ich vorläufig aufgeben, wie denn auch auf andere, noch etwa vorhandene Stoffe für jetzt keine Rücksicht genommen werden konnte.

Zum Schlusse der vorliegenden Arbeit theile ich noch einige Bestimmungen über den Wasser- und Aschen-Gehalt des Klebermehls mit:

3,943 lufttrocknes Klebermehl bei 90° C. mehrere Stunden lang getrocknet, zeigten einen Wasserverlust von 0,356, also 9 p.C. Der Rückstand wurde verkohlt und verbrannt, und gab an Asche 0,497, also auf 3,943 Klebermehl berechnet 12,5 p.C.

Die Kohle des Klebermehls wurde mit destillirtem Wasser ausgekocht und das Filtrat untersucht. Es reagirte etwas alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd gab einen dicken weissen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht ganz löst, also = Chlor.

Chlorbaryum, weisser Niederschlag, der sich in Salpetersäure sofort ohne Brausen löst, also mit Bezug auf die Silberreaction = Pyrophosphorsäure.

Ammoniak und phosphorsaures Natron, ein geringer, aber deutlicher Niederschlag = Magnesia.

Weinsäure und Alkohol, oder Platinchlorid und Alkohol, die bekannten Niederschläge, also = Kali.

Ein Theil der Lösung mit Alkohol versetzt und angezündet, giebt keine Reaction auf Natron.

Die ausgewaschene Kohle wurde getrocknet und mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure verbrannt. Die Asche wurde mit Wasser ausgekocht; in der abfiltrirten Flüssigkeit waren nur Phosphorsäure, Kali und Spuren von Magnesia nachweisbar. Das in Wasser Unlösliche wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen, wodurch sogleich eine vollständige Lösung ohne Aufbrausen stattfand. Die Lösung wurde versetzt mit

Schwefelsäure und Alkohol, starker Niederschlag von Gyps, also = Kalkerde.

Zu der vom Gyps abfiltrirten Flüssigkeit wurde *Ammoniak* hinzugefügt, sehr starker Niederschlag von phosphorsaurer Ammonik-Magnesia, also = Magnesia.

Wenn man beachtet, dass nach der vorliegenden Untersuchung in den wässrigen Lösungen nur geringe Quantitäten Magnesia und Chlor vorhanden, dagegen bedeutendere Mengen Phosphorsäure und Kali zugegen sind, so kann man schon nach dieser qualitativen Untersuchung mit Gewissheit aussprechen, dass die Klebermehlasche aus kleinen Mengen Chlorkalium und phosphorsaures Kali und grösseren Mengen phosphorsaurer Kalkerde und phosphorsaurer Magnesia zusammengesetzt ist.

XXIX.
Ueber die Ersetzung des Wasserstoffs durch Stickstoff.

Von
P. Griess.*)

(Compt. rend. 1859. t. XLIX. (No. 2.) p. 77.)

Die merkwürdige Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Ammoniak, welche zuerst von Piria beobachtet und von diesem zur Umwandlung des Asparagins in Aepfelsäure angewendet wurde:

$$\underbrace{\begin{matrix}(C_8H_4O_6)''\\H_4\end{matrix}\Big\}N_2}_{\text{Asparagin.}} + 2NO_3 = H_2O_2 + 4N + \underbrace{\begin{matrix}(C_8H_4O_6)''\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2}_{\text{Aepfelsäure.}},$$

ist seitdem für das Studium der Stickstoffverbindungen sehr wichtig geworden; denn es ist durch diese Einwirkung möglich, die Radicale der Amine und Amide in der Form von Alkohol oder Säure zu eliminiren.

Piria liess die salpetrige Säure auf die wässrigen Lösungen der stickstoffhaltigen Körper reagiren, wobei sich die Zerlegung des stickstoffhaltigen Moleküls durch die Entwickelung von Stickstoff kund giebt.

Ich habe gefunden, dass die Reaction auf ganz verschiedene Weise vorgeht, wenn die salpetrige Säure auf die Amidverbindungen in Gegenwart von Alkohol und Aether reagirt. In diesen Fällen entwickelt sich keine Spur Stickstoff. Bei Untersuchung des Products der Reactionen findet man, dass der Körper, auf welchen die salpetrige Säure wirkte, 3 Moleküle Wasserstoff verloren hat, welche durch 1 dreiatomisches Molekül Stickstoff ersetzt sind, während der Wasserstoff der Substanz und der Sauerstoff der Säure als Wasser ausgeschieden werden.

Die nachfolgenden Beispiele sprechen für eine ziemlich allgemeine Anwendung dieser neuen Reactionen.

Pikramin- oder *Amidodinitrophenylsäure* giebt in alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure eine gelbe krystallini

*) Vergl. dies. Journ. LXXIX, 145.

sche Masse, welche durch Krystallisation aus Alkohol leicht gereinigt werden kann. Man erhält dann goldgelbe Blättchen, welche indifferent sind und in der Wärme explodiren, sie enthalten:

$$C_{12}H_2N_4O_{10},$$

und sind auf folgende Weise entstanden:

$$\underbrace{C_{12}H_5N_3O_{10}}_{\text{Pikraminsäure.}} + NO_3 = 3HO + \underbrace{C_{12}H_2N_4O_{10}}_{\text{Neue Substanz.}}.$$

Die *Amidochloronitrophensäure* erleidet durch diese Reaction eine ähnliche Umbildung, es entsteht ein indifferenter, in rothen Prismen krystallisirender Körper:

Amidochloronitrophensäure	$C_{12}H_5ClN_2O_6$.
Rothe Prismen	$C_{12}H_2ClN_2O_6$.

Die *Diphenaminsäure* von Gerhardt und Laurent giebt ähnliche Resultate. 1 Molekül dieser zweibasischen Säure verliert 6 Aeq. Wasserstoff und nimmt 2 Moleküle Stickstoff auf:

Diphenaminsäure	$C_{24}H_{12}N_4O_{12}$.
Neue Substanz	$C_{24}H_6N_6O_{12}$.

In den erwähnten Beispielen zersetzt sich das Molekül des stickstoffhaltigen Körpers mit 1 oder 2 Aeq. salpetriger Säure, sehr oft geht aber die Reaction auch zwischen 1 Aeq. Säure und 2 Aeq. der Stickstoffverbindung vor.

Man weiss, dass die salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasser, das Phenylamin in Phenylalkohol umbildet. Eine Lösung von *Phenylamin* in schwachem Alkohol giebt bei Behandlung mit salpetriger Säure leicht eine Ausscheidung schöner gelber Krystallblättchen, welche $C_{24}H_{11}N_3$ enthalten und sich nach der Gleichung gebildet haben:

$$\underbrace{2C_{12}H_7N}_{\text{Phenylamin.}} + NO_3 = 3HO + \underbrace{C_{24}H_{11}N_3}_{\text{Neue Substanz.}}.$$

Diese Substanz ist neutral, sehr schmelzbar, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Das *Nitrophenylamin* (durch Behandlung des Dinitrobenzins mit Schwefelsäure erhalten) giebt mit salpetriger Säure eine ähnliche, in rothen Nadeln krystallisirende Substanz.

2 Aeq. Nitrophenylamin $C_{24}H_{12}(NO_4)_2N_2$.
Rothe Nadeln $C_{24}H_9(NO_4)_2N_3$.

Die Amidsäuren der Benzo-, Toluyl-, Cumin- und Anissäurereihe, auf welche neuerdings durch die schönen Untersuchungen von Cahours die Aufmersamkeit gelenkt wurde, gaben ähnliche Resultate wie das Phenylamin und das Nitrophenylamin.

Benzaminsäure giebt in alkoholischer Lösung, durch die ein Strom salpetriger Säure geht, eine hellgelbe Masse nadelförmiger Krystalle, welche aus $C_{28}H_{11}N_3O_8$ bestehen und sich nach der Gleichung bilden:

$$\underbrace{2C_{14}H_7NO_4}_{\text{Benzaminsäure.}} + NO_3 = 3HO + \underbrace{C_{28}H_{11}N_3O_8}_{\text{Neue Substanz.}}.$$

Diese neue Substanz ist eine zweibasische Säure, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether.

Das in weissen Nadeln krystallisirende Kalisalz hat die Formel $C_{28}(H_9K_2)N_3O_8$, der Aethyläther $C_{28}[H_9(C_4H_5)_2]N_3O_8$, entsteht in prachtvollen gelben Prismen bei Behandlung einer alkoholischen Lösung von Benzaminsäure mit salpetriger Säure.

Die *Anisaminsäure* giebt in alkoholischer Lösung mit NO_3 ein amorphes, grünlichgelbes Pulver, unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Die neue Substanz ist eine zweibasische Säure, in Bildung und Zusammensetzung dem aus Benzaminsäure erhaltenen Product ähnlich:

2 Aeq. Anisaminsäure $C_{32}H_{18}N_2O_{12}$.
Neue Säure $C_{32}H_{15}N_3O_{12}$.

Der Aether dieser Säure, erhalten durch Einwirkung der salpetrigen auf den Anisaminsäureäther, krystallisirt in schönen gelben Prismen, $C_{32}[H_{13}(C_4H_5)_2]N_3O_{12}$.

Die Toluaminsäure und Cuminaminsäure gaben in alkoholischer Lösung mit NO_3 ähnliche zweibasische Säuren.

2 Aeq. Toluaminsäure $C_{32}H_{18}N_2O_8$.
Neue Säure (gelbe Nadeln) $C_{32}H_{15}N_5O_8$.
2 Aeq. Cuminaminsäure $C_{40}H_{26}N_2O_8$.
Neue Säure (sehr unbeständig, ähnlich dem Derivat der Benzaminsäure) $C_{40}H_{23}N_3O_8$.

Ich bin gegenwärtig damit beschäftigt, das Verhalten dieser neuen Klasse von organischen Verbindungen gegen Reagentien und besonders gegen Säuren zu untersuchen und unterlasse es desshalb, für jetzt eine allgemeine Theorie über ihre Constitution anzugeben. Einige specielle Gesichtpunkte, unter welchen diese Substanzen betrachtet werden können, möchten die folgenden sein:

Lässt man zu, dass in den beschriebenen Körpern der Stickstoff an die Stelle von 3 Aeq. Wasserstoff tritt, so könnte man die Substanz, welche vom Phenylamin derivirt, durch folgende Formel darstellen:

$$C_{24}H_{11}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\ N'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$$

Sie würde dann unter den Diamiden mit dem Diamin correspondiren, welches Hofmann durch Einwirkung des Chloroforms auf das Phenylamin erhielt:

Diphenylsaures Formyldiamin $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\ (C_2H)'''\\ H\end{matrix}\right\}N_2.$

Auf ähnliche Weise könnte man das Derivat der Benzaminsäure, entsprechend 2 Molek. Ammoniumoxyd:

$$C_{28}H_{11}N_3O_8 = \left.\begin{matrix}(C_{14}H_4O_4)_2''(N)'''HN_3\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

als eine Diamidsäure ansehen, welche als das elektronegativeste Glied der Reihe des Diammoniums einen ähnlichen Platz einnimmt, wie die das elektropositiveste Endglied bildenden zweiatomischen Phosphor- und Stickstoffphosphorbasen, welche Hofmann neuerlich entdeckte.

Eine solche Ansicht erklärte die zweibasische Natur dieser Körper und das Zusammentreten bei ihrer Bildung von 2 Molek. Benzaminsäure mit 1 Aeq, salpetriger Säure.

Diese Versuche sind in den Laboratorien von Kolbe zu Marburg und von Hofmann in London gemacht worden.

XXX.

Intermediäre Aether des Glykols.

Von

A. V. Lourenço.

(Compt. rend. 1859. t. XLIX. (No. 18.) p. 619.)

Aethylenbromür und Glykol gaben bei 4tägigem Erhitzen auf 120° in einem zugeschmolzenen Kolben Wasser, bromwasserstoffsaures Glykol und eine ölige Flüssigkeit, dem Glycerin ähnlich, süss, löslich in Wasser und Aether und bei 245° siedend.

Die nachfolgenden Analysen sind mit Producten gemacht worden, welche von verschiedenen Darstellungen herrührten und zwischen 240 und 250° kochten.

	I.	II.	III.	IV.	Mittel.	Berechnet.
C	44,83	45,18	45,18	45,43	45,16	45,28
H	9,52	9,47	9,61	9,66	9,56	9,43
						45,29

Diese Resultate führen zu den Formeln:

$$\mathrm{C_4H_{10}O_2} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2},$$

welche durch die Dampfdichte bestätigt wurden. Diese ist bei 311° bestimmt 3,78 (4 Vol.); berechnet 3,66.

Man kann diesen Körper als einen intermediären Aether des Glykols ansehen und seine Bildung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{3\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}}_{\text{3 Aeq. Glykol.}} + \underbrace{\mathrm{C_2H_4Br_2}}_{\text{1 Aeq. Aethylenbromür.}} = \underbrace{2\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{Br}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}}_{\text{2 Aeq. bromwassersoffs. Glykol.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2}}_{\text{Intermediärer Aether.}} + \mathrm{H_2O}.$$

Dieser Aether steht zum Glykol in ähnlichen Beziehungen wie die rauchende Schwefelsäure zum ersten Hydrat:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2.$$

Glykol. Schwefelsäure mit 1 Aeq. HO.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 \qquad \left.\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3.$$

Intermediärer Aether. Nordhäuser Schwefelsäure.

Jacquelain hat ein krystallisirbares Kalisalz mit der Nordhäuser Schwefelsäure erhalten, dessen Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt ist:

$$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\S_2O_2\\K\end{matrix}\right\}O_3,$$

woraus hervorgeht, dass diese Säure eine bestimmte Verbindung und kein Gemenge ist.

Diese Beispiele lassen übrigens erkennen, dass unter den zweiatomischen Verbindungen, Alkoholen oder Säuren, eine intermediäre Reihe existirt, die entsteht durch Condensation zweier Moleküle zu einem einzigen und unter Austreten von 1 Aeq. Wasser, wie folgende Gleichung zeigt:

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\\\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_3 + H_2O.$$

Ist es gestattet durch Analogie die beobachteten Thatsachen auf andere Reihen auszudehnen, so kann man für die dreiatomischen Verbindungen, wie das Glycerin, die Existenz zweier intermediärer Reihen vermuthen, welche die Formeln haben:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}O_4,$$

und durch Condensation von 2 Molekülen Glycerin zu einem einzigen, unter Austreten von 1 oder 2 Aeq. Wasser entstehen.

XXXI.

Wirkung der organischen einbasischen Chlorüre auf das Glykol und seine zusammengesetzten Aether.

Von

A. V. Lourenço.

(Compt. rend. 1860. t. L. (No. 4.) p. 188.)

Die Chlorüre des Acetyl und Butyryl reagiren auf das Glykol bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhaft unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure und Verflüchtigung eines Theils des angewendeten Chlorürs; bringt man aber die Substanzen in eine erkaltete Röhre, so kann man diese zuschmelzen, bevor die Reaction beginnt. Die Producte, welche man bei Anwendung von Acetylchlorür und mehr stündigem Erhitzen der Röhre im Wasserbade erhält, sind Wasser und ein flüssiges Chlorür, schwerer als Wasser, das alle Eigenschaften des essigchlorwasserstoffsauren Glykols (Chloracetin) Simpson's hat. Die Analysen desselben führten zu der Formel:

$$\mathrm{C_4H_7O_2Cl} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}.$$
$$\mathrm{Cl}$$

Die zwei Phasen der Reaction können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + 2(\mathrm{C_2H_3O, Cl}) = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{C_2H_4O_2} + \mathrm{HCl}.$$
$$\mathrm{Cl}$$

$$\mathrm{HCl} + \left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_2} + \mathrm{C_2H_4O_2} = \left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_4}\\ \mathrm{C_2H_3O}\end{matrix}\right\}\mathrm{O} + \mathrm{H_4O_2}.$$
$$\mathrm{Cl}$$

Wenn man die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur macht und die Chlorwasserstoffsäure vor dem Zuschmelzen und Erhitzen der Röhre entweichen lässt, so erhält man ausser den soeben erwähnten Producten das monoessigsaure Glykol Atkinson's; die zweite der obi-

gen Gleichungen wandelt sich alsdann in die folgende um:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + C_2H_4O_2 = \left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O_2 + H_2O.$$

Die Aether des Glykols mit einem einzigen Säureradical gaben bei Behandlung mit einem Chlorür desselben oder eines andern Radicals einen andern Aether mit 2 Radicalen derselben Säure oder verschiedener Säuren, ferner ein Chlorür von der Formel $\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\R\end{matrix}\right\}O$ und Wasser.
Cl

Die Reaction findet zwischen 2 Aeq. des Aethers und 1 Aeq. des Chlorürs statt und zerfällt, wie die obige, in zwei Phasen:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + R'Cl = \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\R\end{matrix}\right\}O + \left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O.$$
Cl

$$\left.\begin{matrix}C_2H_4\\R\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix}C_2H_4\\R\\R'\end{matrix}\right\}O_2 + H_4O_2.$$

Die folgenden Versuche, welche im Laboratorium von Würtz gemacht wurden, rechtfertigen diesen Schluss.

Aequivalente Mengen von Acetylchlorür und monoessigsaurem Glykol wurden in eine mit Kork verschlossene Röhre gebracht; es trat bedeutende Erwärmung ein und die Reaction begann bei gewöhnlicher Temperatur. Die Röhre wurde nun abgekühlt, zugeschmolzen und während eines Tages im Wasserbad erwärmt. Beim Oeffnen der Röhre fand keine Gasentwicklung statt und die destillirte Flüssigkeit trennte sich in 2 Schichten, die obere war Wasser, die untere wenig lösliche, wurde schnell mit kaltem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und fractionirt destillirt; sie gab vorzüglich 2 Portionen, wovon die eine zwischen 140 und 150°, die andere zwischen 180 und 188° kochte.

Die zwischen 140 und 150° siedende Flüssigkeit war essigchlorwasserstoffsaures Glykol.

Die zwischen 180 und 188° siedende hatte Eigen-

schaften und Zusammensetzung des zweifachessigsauren Glykols von Würtz.

Seine Analyse führte zur Formel:

$$C_6H_{10}O_4 = \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2.$$

Die Reaction des Acetylchlorürs auf essigsaures Glykol kann demnach ausgedrückt werden durch:

$$2\left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + C_2H_3O, Cl = \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ 2(C_2H_3O) \end{matrix}\right\} O_2 + \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + \begin{matrix} Cl \\ + H_2O. \end{matrix}$$

Behandelt man das monoessigsaure Glykol ganz ebenso mit Butyrylchlorür, so erhält man bei der fractionirten Destillation zwei Flüssigkeiten, die eine zwischen 145 und 150°, die andere zwischen 208 und 215°. Die erste ist essigchlorwasserstoffsaures Glykol; die Analyse der zweiten Flüssigkeit, welche neutral, wenig löslich in Wasser ist und alle Eigenschaften des essigbuttersauren Glykols hat, führte zur Formel:

$$C_8H_{14}O_4 = \left\{\begin{matrix} C_2H_4 \\ C_4H_7O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O_2.$$

Die Reaction kann auf ähnliche Art, wie die oben angegebene, dargestellt werden.

In beiden Fällen bildet sich eine gewisse Menge freie Säure in Folge der Zersetzung des überschüssig angewendeten Chlorürs durch das bei der Reaction entstandene Wasser.

XXXII.
Ueber die Jodessigsäure.

Von
Perkin und **Duppa**.

(Compt. rend. 1859. t. XLIX. (No. 2.) p. 93.)

Die Resultate, welche wir bei Einwirkung des Broms auf die Essigsäure erhielten, liessen uns natürlich vermuthen, dass man den Wasserstoff dieser Säure auch durch Jod ersetzen könne. Alle Versuche der directen Substitution scheiterten jedoch, obwohl das Gemisch der Säure mit dem Jod einer Temperatur von 100 bis 200° ausgesetzt wurde. Ein Gemisch von Essigsäure und Jod giebt beim Erhitzen auf 200° in einer zugeschmolzenen Röhre Jodwasserstoffgas und einen reichlichen Rückstand von Kohle. Ebenso hatten wir versucht, die Jodessigsäure durch Behandlung von Essigsäure mit Chlorjod darzustellen, ebenfalls ohne Erfolg.

Wir liessen alsdann ein Jodür auf die Chloressigsäure oder Bromessigsäure oder auf irgend eine Verbindung dieser beiden Säuren einwirken und erhielten in der That den Bromessigsäureäther und Jodkalium.

Wenn man bromessigsaures Aethyloxyd, dem das dreifache Volumen Alkohol zugesetzt ist, mit feingepulvertem Jodkalium mengt, so tritt augenblicklich eine Wirkung ein, die Flüssigkeit wird gelb und erhitzt sich merklich. Nach mehrstündiger Berührung in der Dunkelheit bei 40—50° bringt man das Gemenge auf ein Filter, wäscht das zurückbleibende Jodkalium mehrmals mit kaltem Alkohol, verdampft die alkoholischen Flüssigkeiten im Wasserbad und zieht endlich aus dem Rückstand mit Wasser die letzte Spur von Jodkalium aus.

Die Reaction erklärt sich leicht durch folgende Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_5,(C_4H_2Br)O_4}_{\text{Bromessigsäureäther.}} + KJ = \underbrace{C_4H_5,C_4(H_2J)O_4}_{\text{Jodessigsäureäther.}} + KBr.$$

Um die Jodessigsäure zu isoliren, kochten wir den Aether so lange mit concentrirter Barytlösung, bis der Geruch desselben verschwunden war, entfernten durch Kohlensäure den überschüssigen Baryt, filtrirten und verdampften die Flüssigkeit langsam im Wasserbad bis zur Krystallisation. Die Auflösung dieses Salzes wurde mit Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und die klare Flüssigkeit in der Leere sich selbst überlassen.

Die auf solche Weise erhaltene Jodessigsäure ist fest, farblos und krystallisirt in biegsamen, rhombischen Blättern; sie ist nicht zerfliesslich, schmilzt bei 82° und wird bei 81,5° fest. Bei dieser Temperatur verändert sie sich aber merklich und wird roth, jedenfalls durch Ausscheidung von freigewordenem Jod. In höherer Temperatur zersetzt sie sich vollständig. Mit Silberoxyd gekocht, giebt die Auflösung Jodsilber und Glykolsäure.

Die Zusammensetzung der Jodessigsäure ist $C_4H_3JO_4$.

Wir haben nur sehr wenig jodessigsaure Salze darstellen können in Folge der Schwierigkeit der Darstellung grösserer Mengen der Säure.

Das Ammoniak- und Kalisalz ist sehr löslich und nicht zerfliesslich.

Jodessigsaurer Baryt, $C_4H_2JBaO_4$, ist krystallisirbar, ziemlich löslich in Wasser, wird daraus durch Alkohol gefällt.

Jodessigsaures Bleioxyd krystallisirt in vierseitigen Prismen, ist sehr schwer darzustellen. Beim Kochen seiner Lösung entsteht augenblicklich Jodblei und Glykolsäure, bei Zersetzung derselben mit Schwefelsäure enthielt die Flüssigkeit zuletzt nur Jodwasserstoff- und Glykolsäure.

Jodessigsäureäther. Der Aether ist ölig, schwerer als Wasser, riecht noch schärfer als der Bromessigsäureäther; zersetzt sich leicht im Lichte unter Ausscheidung von Jod. Wir konnten ihn wegen der Schwierigkeit der Reindarstellung nicht analysiren.

Jodessigsäureamyläther ist eine ölige Flüssigkeit,

schwerer als Wasser, riecht wie Birnen, ähnlich dem bromessigsauren Amyloxyd und reizt die Augen so heftig wie dieses.

XXXIII.

Ueber die Producte der Oxydation des Zinnchlorürs und die Auflösung einiger Oxyde in Zinnchlorid.

Von

Scheurer-Kestner.

(Compt. rend. 1860. t. L. (No. 1.) p. 50.)

Man stellt das Zinnchlorid öfters dar durch Oxydation des Chlorürs, indem man sein Aeq. Salzsäure zusetzt und als Oxydationsmittel Salpetersäure oder chlorsaures Kali anwendet. In beiden Fällen erhält man es nicht rein, bei Anwendung von chlorsaurem Kali bleibt Chlorkalium in der Flüssigkeit, oxydirt man mit Salpetersäure, so krystallisirt aus der Flüssigkeit das Doppelchlorid von Ammoniak und Zinn:

$$8SnCl + 9HCl + NO_5 = 7SnCl_2 + SnCl_2, NH_4Cl + 5HO.$$

Oxydirt man das Zinnchlorür mit Salpetersäure ohne Zusatz von Salzsäure, so erhält man je nach der Concentration andere Producte. In concentrirten Lösungen findet eine einfache Oxydation statt:

$$6SnCl + 2NO_5 = 3SnCl_2 + 3SnO_2 + NO_2.$$

Bei verdünnten Lösungen tritt eine Fixation von 1 oder mehreren Aeq. Salpetersäure ein; in keinem Falle aber eine Bildung von Ammoniak. Die mit concentrirten Lösungen erhaltenen Flüssigkeiten gaben Krystalle von Chlorid, welche statt 5 nur 3 Aeq. Wasser enthielten: $SnCl_2 + 3HO$. Diese Krystalle verlieren im Vacuum 1 Aeq. Wasser.

Die von den Krystallen abgegossene Flüssigkeit enthält im Chlorid aufgelöste Zinnsäure.

Das Zinnoxydul löst sich im Chlorid mit der grössten Leichtigkeit, bei Anwendung gleicher Aeq. von beiden entsteht Zinnchlorür und Zinnsäure, welche in dem Ueberschuss des Chlorids gelöst bleibt:

$$2SnCl_2 + 2SnO = 2SnCl + SnO_2 + SnCl_2.$$

Das Chlorür krystallisirt unter diesen Umständen mit 4 statt mit 2 Aeq. Wasser und bildet ein sehr zerfliessliches Salz, welches schon bei 50° schmilzt.

Wird dem Zinnchlorid Zinnoxydul im Ueberschuss zugesetzt, so erstarrt die Flüssigkeit. Die abfiltrirte Lösung enthält nur Chlorür, das mit 2 Aeq. Wasser krystallisirt und auf dem Filter bleibt Zinnsäure.

$$SnCl_2 + 2SnO = 2SnCl + SnO_2.$$

Oxydirt man das Chlorür mit Chromsäure, so erhält man eine dicke, sehr schön smaragdgrüne Lösung, aus welcher Zinnchlorid mit 3 Aeq. Wasser krystallisirt; die Mutterlauge enthält aufgelöstes Chromoxyd, Zinnsäure und Zinnchlorid:

$$6(SnCl + 2HO) + 4CrO_3 = 3SnCl_2 + 3SnO_2 + 3Cr_2O_3.$$

XXXIV.

Ueber die Anwendung der schwefligen Säure und der schwefligsauren Alkalien als Reductionsmittel für Eisenoxydsalze

macht H. Buignet (*Compt. rend.* 1859. *t. XLIX.* (*No.* 17.) *p.* 587.) folgende Mittheilungen:

1) Wenn man 1 Aeq. chemisch reines, neutrales Eisenchlorid mit der Lösung von 1 Aeq. schwefligsaurem Natron behandelt, so werden die Flüssigkeiten im Augenblick des Mischens intensiv blutroth, diese Farbe verschwindet aber bald wieder und macht der der Eisenoxyd-

salze Platz, bis nach einiger Zeit die Flüssigkeit die hellgrünliche Farbe der Eisenoxydulsalze annimmt. Wenn das Verhältniss der Aeq. genau eingehalten wurde, so ist die Reduction vollständig und alles schwefligsaure Alkali ist in Sulfat umgewandelt:

$$Fe_2Cl_3 + NaO,SO_2 + HO = Fe_2Cl_2 + NaO,SO_2 + HCl.$$

2) Wenn man vor dem Zusatz des Aeq. Sulfit veränderliche und allmählich steigende Quantitäten Salzsäure zusetzt, so tritt die Färbung immer undeutlicher hervor und es findet keine vollständige Reduction statt, es wird um so weniger Oxydsalz reducirt, je grösser die Menge der zugesetzten Salzsäure ist. Hat man z. B. 10 Aeq. Säure (d. h. ungefähr 25 C.C. für 1 Grm. Eisen im Zustand des Chlorids) zugefügt, so wird nur der vierte Theil von der berechneten Menge reducirt.

Obwohl diess Resultat bei sehr concentrirten Lösungen nicht erhalten wird, ist es doch bei der Bestimmung des Eisens nach Margueritte zu beachten, denn es zeigt, dass man dabei, wie vorgeschlagen ist, die Flüssigkeit verdünnen oder die freie Säure sättigen muss.

3) Die rothe Farbe, welche in solcher Intensität auftritt, wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch Bildung eines schwefligsauren Eisenoxyds, $Fe_2O_3,3SO_2$, hervorgebracht. Der Verf. hat nämlich folgendes beobachtet:

a) Man kann dieselben Erscheinungen der Färbung und allmählichen Entfärbung auch hervorbringen durch directe Wirkung einer Lösung von schwefliger Säure auf Eisenoxydhydrat.

b) Mischt man das Eisenchlorid und das schwefligsaure Alkali bei der Temperatur eines Eisbades, in welchem Falle die rothe Verbindung mehr Stabilität zeigt, so enthält das Gemisch im Augenblick der Bereitung, weder Schwefelsäure, noch Eisenoxydul.

4) Das schwefligsaure Eisenoxyd durch directe Vereinigung von schwefliger Säure und Eisenoxydhydrat dargestellt, verliert freiwillig seine rothe Farbe und reducirt sich unter Bildung gleicher Aequivalente von schwefelsaurem und schwefligsaurem Eisenoxydul, während gleichzeitig 1 Aeq. schwefliger Säure frei wird:

$$Fe_2O_3, 3SO_2 = FeO, SO_3 + FeO, SO_3 + SO_2.$$

Nimmt man an, dass die Reduction der Eisenoxydsalze durch schwefligsaure Alkalien auf diese Weise vor sich geht, so erklärt sich die Rolle, welche die Salzsäure dabei spielt, sehr leicht durch das Hinderniss, welches sie der Verbindung des Eisenoxyds mit der schwefligen Säure entgegenstellt.

XXXV.

Ueber eine neue Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

Von

G. Chancel.

(Compt. rend. 1859. t. XLIX. (No. 26.) p. 997.)

Diese neue Methode ist gegründet auf die Unlöslichkeit des gelben phosphorsauren Silberoxyds, $3AgO,PO_5$, in einer neutralen Flüssigkeit.

Wenn man unter Zusatz von ein wenig Salpetersäure ein unlösliches Phosphat in Wasser löst und der Lösung salpetersaures Silberoxyd zusetzt, so entsteht kein Niederschlag, so lange diese sauer ist. Man kann jedoch eine solche Lösung leicht neutralisiren, ohne eine neue Base ihr zuzusetzen, wenn man sie einige Augenblicke mit wenig überschüssigem kohlensauren Silberoxyd schüttelt; es fällt alsdann das phosphorsaure Silberoxyd vollständig mit der charakteristischen gelben Farbe heraus.

Die gleichzeitige Anwendung von Silbernitrat und Carbonat, sowie die scharfe Reaction welche sie geben und die Vermeidung aller andern Körper bei der Analyse, macht diese Methode sehr empfehlenswerth. Als Beispiel sei hier die Trennung der Phosphorsäure von Alkalien und Erden näher beschrieben.

Die gewogene Substanz wird in einem nicht zu grossen

Ueberschuss von Salpetersäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und der Flüssigkeit, die ganz klar sein muss, eine hinreichende Menge salpetersaures Silberoxyd und dann ein geringer Ueberschuss von kohlensaurem Silberoxyd zugesetzt. Schüttelt man nun die etwas geneigte Flasche, um Verlust durch die Kohlensäureentwickelung zu vermeiden, so wird die freie Säure sogleich gesättigt sein; man vermeide alles Erwärmen, namentlich aber bei Gegenwart von Metallen, wie z. B. Mangan, welche sich in der neutralen warmen Flüssigkeit auf Kosten des Sauerstoffs der Luft im höher oxydirten Zustand ausscheiden könnten. Nach einigen Augenblicken scheidet sich die Phosphorsäure als gelbes Silbersalz aus und die Flüssigkeit wird bald vollkommen klar. Es ist übrigens nothwendig, das Ende der Reaction zu erkennen; zu dem Zwecke genügt es zu versuchen, ob ein Tropfen der Flüssigkeit keine bleibende Röthung des Lakmuspapiers hervorbringt. Wenn diess der Fall und demnach die Abscheidung der PO_5 vollständig geschehen ist, filtrirt man das Silberphosphat ab, und wäscht es gut aus; sämmtliche Phosphorsäure ist nun auf dem Filter, während alle Basen im Filtrat vorhanden sind.

Nach dem Auswaschen durchbohrt man das Filter mit einem Platindraht und spült die Mutterlauge mit Wasser in eine Flasche, (durch ein wenig sehr verdünnte Salpetersäure ist es leicht, die letzten am Papier anhaftenden Theile abzuwaschen) löst nun den Niederschlag in etwas Salpetersäure auf, und fällt das Silber durch Salzsäure aus. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, wobei keine Färbung entstehen darf, und die Phosphorsäure wie gewöhnlich als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia abgeschieden.

Aus der vom phosphorsauren Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit, welche die sämmtlichen Basen enthält, fällt man das Silber durch Salzsäure, concentrirt sie durch Abdampfen auf ein kleines Volumen und bestimmt nun die einzelnen Basen.

Diese Methode der Trennung ist namentlich bei Gegenwart starker Basen, wie die meisten Protoxyde es sind,

zweckmässig. Enthält die Substanz neben Phosphorsäure auch Thonerde und Eisenoxyd, so werden diese durch das kohlensaure Silberoxyd vollständig mit dem phosphorsauren Silber gefällt, ohne dass dadurch die Abscheidung der andern Basen beeinträchtigt würde. Auf welche Weise die Phosphorsäure von den Sesquioxyden im Allgemeinen geschieden werden kann, soll in einer späteren Abhandlung gezeigt, und zugleich die zahlreichen analytischen Belege für die Genauigkeit dieser Methode gegeben werden.

XXXVI.
Neue Trennung der Phosphorsäure.

Von

Persoz.

(Compt. rend. 1859. t. XLIX. (No. 2.) p. 91.)

Dieses Verfahren zur Abscheidung der Phosphorsäure aus Substanzen, welche viel oder wenig Phosphorsäure enthalten, gründet sich

1) auf die Umwandlung aller Phosphate in Eisenoxyd- und Thonerdephosphat,

2) auf die Zersetzung dieser beiden Phosphate mittelst concentrirter und kochender Schwefelsäure, welche die Phosphorsäure frei macht, indem sie unlösliche wasserfreie Sulfate erzeugt.

Man löst die Substanz in Salzsäure*), verdampft alsdann zur Trockne, um die Kieselsäure vollständig unlöslich zu machen und kocht den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser. Zur filtrirten Flüssigkeit setzt man nun

---

*) Unlösliche Verbindungen werden zuvor durch Schmelzen mit Alkali aufgeschlossen; aus Lösungen solcher, welche durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle enthalten, schaffe man diese durch HS weg.

eine gewisse Menge Eisenchlorid, welche von der Quantität des im Mineral enthaltenen Eisenoxyds und der Phosphorsäure*) abhängt, verdampft von Neuem zur Trockne und glüht den Rückstand. Während des Glühens verbindet sich alle Phosphorsäure mit dem in Form von Chlorid zugesetzten Eisenoxyd**). Behandelt man nun den Glührückstand mit Wasser und filtrirt, so behält man nur Eisenoxyd- und Thonerdephosphat zurück (gemengt mit einem kleinen Ueberschuss von Eisenoxyd), während die übrigen Metalle als Chlorüre in Lösung gehen. Der ausgewaschene Rückstand wird nun mit seinem 4—5fachen Gewicht concentrirter und reiner Schwefelsäure in einer Retorte von Platin oder Eisen gekocht. Hat die Destillation so lange gedauert, dass fast alle freie Schwefelsäure übergegangen ist, so lässt man erkalten und wäscht mit Wasser aus, diess kann in der Retorte geschehen, wenn sie von Platin ist, ausserdem in Glas- oder Porcellangefässen. Man entfernt die wasserfreien Sulfate schnell und verdampft die Flüssigkeit, welche die Phosphorsäure, etwas Schwefelsäure und eine kleine Menge wiedergelöster Sulfate enthält; kocht den Rückstand abermals mit Schwefelsäure um diese Sulfate vollständig unlöslich zu machen und zieht nun den Rückstand mit Alkohol aus, welcher nur Phosphorsäure und Schwefelsäure löst, so dass bei richtig geleitetem Abdampfen fast reine Phosphorsäure erhalten wird.

---

*) Enthält die Substanz schon ohnedem eine genügende Menge Eisenoxyd, so fügt man natürlich kein Eisenchlorid zu.

**) Wenn die Substanz hierbei keine hinreichende Menge Chlorür giebt, dass die Masse schmilzt, so setzt man so viel KCl oder NaCl zu, dass sie beim Glühen schmilzt.

XXXVII.

Beitrag zur Kenntniss des Verwesungsprocesses.

Von

H. Karsten.

(A. d. Monatsber. d. köngl. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Januar 1860.)

I.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffs auf trockne stickstofffreie organische Körper.

Seither hält man nach Berzelius's, Liebig's, Boussingault's und anderer ausgezeichneter Chemiker Angabe die stickstofffreien organischen Verbindungen im vollkommen reinen Zustande und bei Ausschluss der Feuchtigkeit für unveränderlich; nur unter Mitwirkung eines stickstoffhaltigen Körpers, eines sogenannten Gährungserregers sollen sie dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes unterliegen.

Meine Beobachtungen über die Umbildung der Cellulose in Wachs, Harz, Gummi u. s. w. führten mich darauf, das Verhalten dieser und ähnlicher Körper gegen Sauerstoff zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke setzte ich die organischen Substanzen einem anhaltenden und langsamen Strome getrockneter und von Kohlensäure gereinigter atmosphärischer Luft bei verschiedenen Temperaturgraden aus oder schloss sie auch in graduirte Glasröhren mit atmosphärischer Luft und mit Sauerstoffgas über Quecksilber ein und liess sie längere Zeit mit diesem Gase in Berührung. Bei letzteren Experimenten veränderte sich während drei Monaten das Luftvolumen nicht bemerkbar, in welcher Zeit bei einer zwischen 2 bis 8° R. schwankenden Tem-

peratur (vom 26. Nov. bis 26. Febr. in einem ungeheitzten Zimmer) sich aus einem eine Drachme wiegenden Stücke Zucker in 95 C.C. Sauerstoff 5 C.C. Kohlensäure gebildet hatte. Ebenso hatte sich in atmosphärischer Luft aus angefeuchtetem reinen Zucker, so wie aus trocknem Zucker, aus Terpentinöl, Leinöl, Kork, aus trocknem und feuchtem Holze nach einigen Monaten Kohlensäure gebildet.

Um die Luft, welche ich über die organischen Substanzen streichen liess, von Kohlensäure und Wassergas zu reinigen, legte ich vor das Gefäss, welches dieselben enthielt, mehrere fusslange Chlorcalciumröhren und vor diese ein Rohr mit trocknem Aetzkali, vor welchem ein mit concentrirter Aetzkalilösung gefüllter Kugelapparat sich befand, durch welche Lösung die Luft zuerst gewaschen und von Kohlensäure befreit wurde, um dann durch das trockne Aetzkali und die langen Chlorcalciumröhren langsam geleitet zu werden, bevor sie mit den im Wasserbade getrockneten organischen Substanzen in Berührung kam.

Amylum, Gummi arabicum, Wachs, Zucker, Kolophonium liessen immer eine nicht unbedeutende Entwickelung von Kohlensäure erkennen, wenn die so vorbereitete und über diese Substanzen geleitete Luft durch Kalkwasser geführt wurde; es zeigte sich bei einer Temperatur über 12° R. mehr oder weniger bald der Niederschlag von wasserfreiem kohlensauren Kalke in dem Glasrohre an der Eintrittsstelle der Luft in das Kalkwasser und nach längerem Durchleiten dieser Luft zeigten sich auch Krystalle von kohlensaurem Kalke mit Krystallwasser in der übrigen im Kugelapparate, wie er zu organischen Analysen benutzt wird, enthaltenen Kalklösung.

Bei einer Temperatur unter 10° tritt bei dieser Operation keine Trübung des Kalkwassers ein und es bildet sich nicht der Absatz von wasserfreiem kohlensauren Kalke an den Wänden des Glasrohres in der Nähe der Eintrittsstelle der Luft in die Kalklösung; statt dieser Er-

scheinung zeigen sich, nachdem einige Zeit die über die organischen Substanzen gestrichene Luft von dem Kalkwasser gewaschen wurde, an den Wänden des Kugelapparates, so weit dieselben von Kalklösung bedeckt sind, kleine primatische Krystalle von wasserhaltigem, kohlensauren Kalke, die in der Flüssigkeit erhitzt in kleine Rhomboëder von wasserfreiem kohlensauren Kalk zerfallen. Durch Alkohol konnten diese Krystalle gewaschen werden ohne ihre Form zu ändern, sie würden daher als das von Gmelin als drei Atome Wasser enthaltend beschriebene Hydrat von kohlensaurem Kalke zu betrachten sein.

Wird die Luft, die den organischen Körper umgiebt, nicht erneuert, so wird sie durch fortschreitende Oxydation desselben continuirlich reicher an Kohlensäure. Desshalb erhält man beim Beginn eines neuen Versuches aus demselben organischen Körper, in gleicher Zeit, stets grössere Mengen von Kohlensäure, als später wenn erst die den organischen Körper umgebende Atmosphäre verdrängt und durch neue Luft ersetzt wurde.

Bei den Experimenten, die ich mit dem Rohrzucker als einem einfachen Kohlenhydrate, und sicher reinen Körper, am häufigsten wiederholte, wurde nicht nur auf Kohlensäure-Bildung, sondern auch auf die Entstehung von Wasser bei dieser Oxydation Rücksicht genommen, indem ich die über den Zucker geleitete, vorher wohl getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft, zuerst über Chlorcalcium und dann durch Aetzkalilösung streichen liess.

Nach der Beendigung eines jeden Versuches wurden die engen Mündungsröhren des Gefässes, worin sich der Zucker befand, sogleich verschlossen, um eine mögliche Absorption von Gasen aus der Atmosphäre zu verhüten.

Stets zeigte sich bei diesen Versuchen mit dem Zucker auch eine Gewichtsvermehrung des Chlorcalciums, doch wurde trotz aller Modificationen in der Manipulation und Zusammenstellung des Apparats kein constantes Ver-

hältniss zwischen Kohlensäure und Wasser aufgefunden; nur das ergab sich, dass sowohl Kohlensäure als auch Wasser aus dem Zucker durch Einwirkung des Sauerstoffes sich entwickelt.

Durch Schätzung der Menge des mehr oder weniger deutlich krystallisirten kohlensauren Kalkes, der sich bei diesen Operationen in dem Kalkwasser bildete, wurde die relative Oxydationsfähigkeit der untersuchten Substanzen so bestimmt, wie sie der Reihe nach oben p. 226 angeführt sind. Amylum gab die geringste, Kolophonium die grösste Menge Kohlensäure. Auch bei Abschluss des Lichtes und bei einer Temperatur unter dem Gefrierpunkte ging der Process ohne bemerkbare Aenderung vor sich.

Wegen der ungleichartigen Absonderung des kohlensauren Kalkes, aus dem Kalkwasser bei verschiedenen Temperaturen, lässt sich der Unterschied der Einwirkung des Sauerstoffes auf die organische Substanz bei verschiedener Temperatur nicht gut abschätzen; es wird diess durch Wägungen zu ermitteln sein.

Bedient man sich statt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft der durch Phosphor ozonisirten Luft, so ist die Wirkung ersichtlich vermehrt; die gebildete Kohlensäure beträgt etwa das Vierfache der durch ein gleiches Volumen nicht ozonisirter Luft.

Der während eines Jahres zu vielen wiederholten Versuchen benutzte Rohrzucker hatte keine Veränderung erlitten und verhielt sich nach dieser andauernden Oxydation dem reinen Zucker in seinen chemischen Eigenschaften ganz gleich.

Diese Ergebnisse beweisen, dass nicht nur die zusammengesetzten stickstoffhaltigen Körper von dem Sauerstoffe der Luft oxydirt werden, sondern auch die einfachen Kohlenhydrate und andere stickstofffreie organische Körper, wenn gleich langsam, doch bei Erneuerung der Luft fortdauernd, in ununterbrochener Zersetzung begriffen sind: dass sie zu den einfachen Oxydationsproducten

Kohlensäure und *Wasser* mit dem Sauerstoffe sich verbinden.

Weder die Gegenwart von Wasser, noch ein gewisser Temperaturzustand, noch ein Verwesungserreger sind nothwendige Bedingungen für diesen Zersetzungsprocess organischer Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sehen wir also die stickstofffreien organischen Körper durch die Berührung des Sauerstoffs der Atmosphäre dieselben Producte bilden, welche als Endproducte des Verbrennungsprocesses, bei der Einwirkung einer hinreichenden Menge des Sauerstoffs auf die gleichen organischen Körper, bei sehr erhöhter Temperatur, erzeugt werden.

In möglichst kurzer Zeit wird durch letzteren gewaltsamen Process dasselbe Resultat erreicht, welches die Natur in beständigem, aber für uns kaum merklichem Wirken, gewöhnlich in langen Zeiträumen ausführt. Die organischen Substanzen können Jahrtausende hindurch der Zerstörung widerstehen, wenn sie vor erneuertem Sauerstoffzutritte geschützt sind. Desshalb finden wir in den ägyptischen Gräbern Stoffe noch wohl erhalten vor, die an freier Luft längst zerstört sein würden: desshalb können Speisen, nach Appert's Methode behandelt, unverändert aufbewahrt werden: desshalb erhalten sich in trockner Luft die gleichen organischen Körper länger und vollkommener als bei wechselnder Berührung mit Wasser.

II.

Ueber die Einwirkung des Sauerstoffes auf reinen trocknen Kohlenstoff.

Um die von Liebig angeregte Frage zu entscheiden, ob der Wasserstoff oder der Kohlenstoff der organischen Substanz bei der Verwesung mit dem Sauerstoff sich verbinde, ob das Wasser oder die Kohlensäure, welche beide als Producte der Verwesung auftreten, aus den Bestandtheilen des organischen Körpers stammen, unterwarf ich derselben Operation, die ich mit den

organischen Körpern anstellte, auch reinen Kohlenstoff.

Zu diesem Zwecke glühte ich wiederholt in einem verkitteten Tiegel eine Portion Kienruss drei Stunden hindurch in stärkster Rothglühhitze und brachte denselben noch warm in Glasgefässe, die sogleich wohl verschlossen und einerseits mit gefüllten Chlorcalciumröhren und Kaliapparaten verbunden wurden, um die durch sie eintretende Luft von Kohlensäure zu reinigen und zu trocknen — und welche andererseits mit einem Kugelapparate, der Kalkwasser enthielt, verbunden wurden, um durch dieses die von Wasser und Kohlensäure befreite, dann über die geglühte trockne Kohle geleitete Luft von neuem zu waschen und auf Kohlensäure zu prüfen. — Das Ergebniss dieses Versuches war, dass auch *reiner* fein vertheilter *Kohlenstoff* in trockner Luft mit dem Sauerstoffe derselben sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Kohlensäure verbindet und zwar in nicht ganz unbedeutender Menge.

Um nicht etwa durch adhärirende Kohlensäure getäuscht zu werden, setzte ich längere Zeit hindurch diese Operation fort, täglich das vorgelegte Kalkwasser wechselnd, bis ich mich von dem beständig gleichmässigen Erscheinen, also von der gleichmässig fortdauernden Bildung von Kohlensäure überzeugte.

Da demnach der Sauerstoff der Luft bei gewöhnlicher Temperatur mit reinem Kohlenstoff zu Kohlensäure sich verbindet, ebenso wie er dieselbe aus den organischen Kohlenhydraten und kohlenstoff- und wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffverbindungen erzeugt: so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dass auch bei letzterem Processe die Kohlensäurebildung durch Oxydation des in den organischen Körpern enthaltenen Kohlenstoffes vor sich geht, während der Wasserstoff der Substanz mit dem Sauerstoff derselben als Wasser ausgeschieden wird.

III.

Versuche über die Einwirkung des Sauerstoffes auf flüssige und in Wasser vertheilte Kohlenhydrate.

In Wasser gekochtes Amylum sowohl, als auch reiner Rohrzucker der in kochendem, destillirten Wasser aufgelöst wurde, gaben bei der gleichen Behandlung, wie sie oben von den trocknen Substanzen beschrieben, eine grosse Menge Kohlensäure und zwar beide dieselbe viel reichlicher als die trocknen Substanzen.

Da der rückständige Zucker auch hier nach achttägiger Behandlung (später treten fremde Zersetzungserscheinungen begleitet von Schimmelvegetationen ein) keine andern Zersetzungsproducte erkennen liess, so ist man anzunehmen genöthigt, dass auch unter diesen Verhältnissen der Zucker zu Kohlensäure und Wasser oxydirt wird, eben so wie im trocknen Zustande, dass auch hier der Kohlenstoff der Substanz es ist, der zunächt sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet, während der Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der organischen Substanz als Wasser ausgeschieden wird.

Eine Vermehrung der zurückbleibenden Substanz an Kohlenstoff, wie Mulder und Liebig dieses annahmen, findet nicht statt und die von Letzterem aufgestellte Theorie der Diamantbildung durch Krystallisation rückständig bleibenden Kohlenstoffes bei der Verwesung von Kohlenhydraten wird demnach durch den Versuch nicht bestätigt.

XXXVIII.

Ueber zwei neue Reihen organischer Säuren.

Von

Heintz.

(Aus d. Monatsber. d. k. preuss. Acad. d. Wissensch. zu Berlin. Januar 1860.)

Von den drei Säuren, welche der Verf. durch Einwirkung der Natriumalkoholate des Methyls, Aethyls und Amyls auf Monochloressigsäure erhielt*), hat er jetzt die erstere in ihren wichtigsten salzartigen Verbindungen näher studirt.

Die Metallderivate der Methoxacetsäure lassen sich meistens am besten durch Sättigung der reinen destillirten Säure mit den verschiedenen Basen gewinnen, da sie alle bis auf das Silber und Quecksilberoxydulsalz, die nur schwer löslich sind, leicht vom Wasser aufgenommen werden.

Das *methoxacetsaure Kali* krystallisirt aus der wässrigen Lösung in schönen, grossen, wasserklaren, prismatischen Krystallen. Sie schmelzen im Krystallwasser, sind auch in kaltem Wasser sehr leicht löslich, und eben so in heissem Alkohol, weit schwerer aber in kaltem. Sie bilden leicht übersättigte Lösungen, sind luftbeständig und verwittern nur in trockner Luft. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_5O_5 + KO + 8HO$ ausgedrückt.

Methoxacetsaures Natron ist in Wasser äusserst leicht löslich und gesteht erst, wenn es in syrupförmiger Lösung lange Zeit der Luft ausgesetzt ist, zu einer strahlig krystallinischen Masse, die aus $C_6H_5O_5 + NaO$ besteht.

Methoxacetsaures Ammoniak bleibt als eine feste, strahlig oder nadelig krystallinische aber sauer reagirende Masse zurück, wenn das Hydrat der Säure mit Ammoniak

*) S. dies. Journ. LXXVIII, 174.

schwach übersättigt unter der Glocke der Luftpumpe verdunstet wird. Es zieht aus der Luft schnell Feuchtigkeit an und zerfliesst.

Methoxacetsaure Kalkerde trocknet im Vacuum zu einer gummiartigen, durchsichtigen, festen Masse ein, die noch länger dem Vacuum ausgesetzt allmählich undurchsichtig und krystallinisch wird und sich in Wasser sehr leicht löst. Das bei 120° C. getrocknete Salz besteht aus $C_6H_5O_5 + CaO$.

Methoxacetsaure Baryterde bildet farblose, durchsichtige, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol kaum lösliche, prismatische Krystalle, die wasserfrei und also der Formel $C_6H_5O_5 + BaO$ gemäss zusammengesetzt sind.

Methoxacetsaures Zinkoxyd ist in Wasser und Alkohol löslich. Ersteres nimmt davon etwas mehr als den vierten Theil seines Gewichtes auf. Es krystallisirt in schönen, farblosen, durchsichtigen, spitzen Rhombenoctaëdern von bedeutender Grösse, an denen sich stets die gerade Endfläche mehr oder weniger ausgebildet findet. Ihr parallel sind die Krystalle sehr vollkommen spaltbar. Das Verhältniss der Achsenlänge des Oktaëders ist 0,571 : 1 : 1,655. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $C_6H_5O_5 + ZnO + 2HO$ ausgedrückt.

Methoxacetsaures Kupferoxyd bildet grünlich-blaue, durchsichtige, prismatische Krystalle, die das Licht lebhaft reflectiren und in Wasser leicht löslich sind. Die Form derselben scheint ein schiefes rhombisches Prisma zu sein. Die Winkel konnten nicht genau gemessen werden. In Alkohol löst sich dieses Salz ebenfalls. Es besteht aus $C_6H_5O_5 + CuO + 2HO$.

Methoxacetsaures Bleioxyd trocknet im Vacuum zunächst zu einem Syrup ein, der lange flüssig bleibt. Bringt man diesen dann an die Luft und berührt ihn mit einem festen Körper, so beginnt er von der Berührungsstelle aus fest zu werden. Er wandelt sich dadurch in eine weisse, strahlig krystallinische, ganz dem Wawellit ähnliche Masse um. In Wasser und heissem Alkohol ist dieses Salz leicht löslich. Beim Erkalten letzterer Lösung setzt es sich aber

in Form kleiner, weisser perlmutterglänzender Schüppchen wieder ab. Es besteht aus $C_6H_5O_5 + PbO$.

Methoxacetsaures Silberoxyd entsteht durch doppelte Zersetzung, wenn man ein lösliches methoxacetsaures Salz mit salpetersaurem Silberoxyd, beide in concentrirter wässriger Lösung zusammenbringt. Der entstehende weisse Niederschlag kann mit Wasser gewaschen werden. Er löst sich in kaltem Wasser nur schwer, in heissem leichter. Beim Erkalten der heissen concentrirten Lösung setzt sich das Salz in Form zarter, etwas flacher, nadelförmiger Krystalle ab, die oft die Länge von mehreren Linien erreichen. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C_6H_5O_5 + AgO$ auszudrücken.

Die Eigenschaften des *Methoxacetsäurehydrats* giebt der Verf. jetzt wie folgt an: Sie ist eine farblose nicht gerade syrupartige, aber doch dickflüssige, stark sauer reagirende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,180, von angenehm sauren Geschmack und nur schwachem, sauren Geruch. Mit Wasser, Alkohol und Aether mischt sie sich in jedem Verhältniss und verbrennt, wenn sie entzündet wird, mit blauer schwach leuchtender Flamme. Ihre Zusammensetzung kann durch die Formel $C_6H_5O_5 + HO$ ausgedrückt werden.

Als rationelle Formel für diese Säure nimmt der Verf. gemäss der Betrachtungsweise, welche in neuester Zeit von J. Wislicenus*) entwickelt worden ist, die folgende an:

$$\left.\begin{matrix}\overbrace{C_4H_2O_2}^{''}\\ H\end{matrix}\right\}O_2 \left.\begin{matrix}\\ \\ H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Danach enthält dieselbe an Stelle des Radicals, das in den einfachen Wassertypus an Stelle eines Atoms Wasserstoff eingetretene unvollkommene Molekül $\left.\begin{matrix}\overbrace{C_4H_2O_2}^{''}\\ H\end{matrix}\right\}O_2$, das noch als einatomiges Radical aufzutreten im Stande ist, weil

*) Zeitschr. f. d. gesammten Naturwissensch. Berlin G. Bosselmann 1859. Bd. 15, p. 96—173.

darin das zweiatomige Radical $\overset{''}{\overbrace{C_4H_2O_2}}$ durch Aufnahme eines Atoms Wasserstoff und zweier Atome Sauerstoff nur der Hälfte seines Wirkungswerthes beraubt worden sein kann.

Von der *Aethoxacetsäure* hat der Verf. das Barytsalz dadurch im reinen Zustande gewonnen, dass er die destillirte noch unreine Säure, welche er schon früher dargestellt hatte, mit Baryt sättigte und die Lösung, welche durch schwefelsaures Silberoxyd von allem Chlor befreit worden war, durch Verdunsten allmählich krystallisiren liess. Die über den sehr kleinen Krystallen stehende syrupdicke Flüssigkeit wurde darauf abgegossen und die Krystalle mit Alkohol gewaschen.

Der *äthoxacetsaure Baryt* ist in Wasser sehr leicht löslich, löst sich aber in absolutem Alkohol nur wenig auf. Die farblosen Krystalle desselben sind so klein, dass sie nicht näher untersucht werden können. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $C_8H_7O_5 + BaO$ ausgedrückt. Sie sind also wasserfrei. Ihre Lösung giebt mit denen der salpetersauren Salze der häufiger vorkommenden Basen keine Niederschläge. Nur durch salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberoxydul entstehen in der concentrirten Lösung weisse in der Wärme grau werdende Niederschläge. Aus diesem Barytsalz kann durch Fällung mittelst der äquivalenten Menge Schwefelsäure das reine Säurehydrat gewonnen werden. Nach der Zusammensetzung des *äthoxacetsauren* Baryts und nach der Analogie des Aethoxacetsäurehydrats mit dem Methoxacetsäurehydrat muss die rationelle Formel des ersteren $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\overbrace{C_4H_2O_2}}\\ C_4H_5\\ H\end{matrix}\right\}O_2\Big\}O_2$ sein.

Die *Amoxacetsäure*, deren Barytsalz der Verf. schon früher dargestellt und gleich $C_{14}H_{13}O_5 + BaO$ zusammengesetzt gefunden hatte, ist nun von ihm in reinem Zustande dargestellt worden. Wenn man die Flüssigkeit, welche durch Zersetzung der Lösung des unreinen amoxacetsauren Zinkoxyds in sehr verdünntem Alkohol mittelst Schwefelwasserstoffgas entsteht, der Destillation unterwirft,

so geht zuerst Alkohol und dann Wasser, beide mit etwas Amoxacetsäure gemischt über und zuletzt steigert sich der Kochpunkt auf 235° C. Zwischen 235 und 240° C. bleibt er lange constant und das bei dieser Temperatur Uebergehende ist das möglichst reine Amoxacetsäurehydrat. Es bildet ein kaum gelblich gefärbtes, nicht gerade dünnflüssiges Liquidum, das sich in sehr vielem Wasser löst, aber mit wenig Wasser gemischt auf demselben schwimmt, wobei es selbst etwas Wasser aufnimmt. Mit Alkohol und Aether ist es in jedem Verhältniss mischbar. Entzündet verbrennt es mit leuchtender aber nicht russender Flamme.

Die Salze dieser Säure mit Kali und Natron sind im Wasser äusserst leicht löslich. Die concentrirte Lösung des ersteren gesteht endlich an der Luft zu einer festen wawellitartig strahlig krystallinischen Masse. Auch das Kalisalz bildet beim Verdunsten der Lösung eine nadelig krystallinische Masse. Das Kalisalz giebt in concentrirter Lösung mit den löslichen Salzen der meisten übrigen Basen Niederschläge. Einige davon sind schon in der Kälte eine dicke syrupartige Flüssigkeit, die sich unter der wässrigen Flüssigkeit ansammelt. So namentlich die durch Zink- und Manganoxydulsalze entstandenen. Andere werden erst durch Kochen der Flüssigkeit zu einer klebrigen Masse, wie die durch lösliche Kalk-, Baryt-, Eisenoxydulsalze erzeugten. Das Kupfersalz der Amoxacetsäure ist am geeignetsten, um diese Säure rein darzustellen, weil es beim Kochen mit Wasser nur wenig zusammenklebt, sich in vielem Wasser auflöst und beim Erkalten sich in reichlicher Menge in Form kleiner prismatischer Krystalle ausscheidet. Der Verf. räth daher diese Säure dadurch darzustellen, dass man das unreine Natronsalz derselben mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt, den gepressten Niederschlag mit kochendem Wasser behandelt und das beim Erkalten der filtrirten Lösung sich Ausscheidende, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, durch eine Säure zersetzt, wobei das Amoxacetsäurehydrat sich als eine ölige Flüssigkeit ausscheiden muss.

Nach den Analysen des Barytsalzes der Amoxacetsäure und nach der Analogie dieser Säure mit der Methox-

acetsäure kann die Zusammensetzung ihres Hydrats durch die Formel $\left.\begin{matrix}\overbrace{C_4H_2O_2}\\ C_{10}H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}O_2\Big\}O_2$ ausgedrückt werden.

Bei den Versuchen mit der Säure, welche durch Kochen theils einer wässrigen Lösung des neutralen Natronsalzes der Monochloressigsäure, theils einer Lösung der Monochloressigsäure mit überschüssigem Natronhydrat gebildet wird, fand der Verf., dass sie zwar mit den Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, aber für sich erhitzt einer Zersetzung unterliegt. Die Producte dieser Destillation hat derselbe noch nicht näher untersucht. Er beobachtete darunter aber einen in grossen Blättern krystallisirenden Körper. Diese Säure, die der Verf. Oxacetsäure nennt, ist also nicht als eine wirklich flüchtige Säure zu betrachten, sie verhält sich vielmehr ganz wie die Milchsäure, deren Hydrat auch mit den Wasserdämpfen sich etwas verflüchtigt, für sich erhitzt aber nicht unzersetzt destillirbar ist. Der Verf. hat die Eigenschaften nicht nur der reinen Oxacetsäure, sondern auch einiger ihrer Salze, namentlich des Baryt- und des Zinksalzes näher studirt und sie im Wesentlichen ganz denen der entsprechenden Verbindungen der aus der Hippursäure erhaltenen Glykolsäure, wie sie von Socoloff und Strecker, Dessaignes u. s. w. angegeben werden, gleich gefunden. Er steht daher nicht an, diese beiden Säuren nicht für isomer, sondern vielmehr für identisch zu halten.

Die eben erwähnte Analogie des Glykolsäure- (Oxacetsäure-) und Milchsäurehydrats, welche auch bei den Salzen dieser Säuren verfolgt werden kann und namentlich bei dem Zinksalz auffallend ist, drängt nothwendig dazu, beide als Glieder derselben homologen Reihe zu betrachten. Die gleiche Bildungsweise der Oxacetsäure und der Methoxacetsäure und ihrer Homologen lässt sich aber auch als das Anfangsglied dieser Säurereihe betrachten. Der Verf. hält es für möglich, dass sie das erste Glied sowohl der Milchsäurereihe als auch der Reihe der Oxacetsäuren sei.

Bei der Darstellung der Oxacetsäure aus der Mono-

chloressigsäure beobachtete der Verf. die Bildung einer noch anderen Säure in kleiner Menge, deren Barytsalz als in Wasser nicht unlöslich oder doch äusserst schwer löslich von dem löslichen oxacetsauren Baryt leicht getrennt werden konnte. Durch Zersetzung dieses unlöslichen Salzes mittelst kohlensauren Ammoniaks und Verdunsten des Filtrats im Wasserbade erhielt der Verf. ein in Wasser schwer lösliches saures Ammoniaksalz, das leicht krystallisirt und gemäss der empirischen Formel $C_8H_9NO_{10}$ zusammengesetzt ist. Es ist mit dem sauren äpfelsauren Ammoniak isomer und unterscheidet sich davon dadurch, dass es in Wasser weit schwerer löslich ist als dieses. Es braucht etwa 30 Theile kalten Wassers zur Lösung, während das saure äpfelsaure Ammoniak dazu nur drei Theile Wasser bedarf. Der Verf. nennt diese Säure *Paraäpfelsäure*. Er hat auch das Barytsalz analysirt und seine Zusammensetzung durch die Formel $C_8H_4Ba_2O_{10} + 3HO$ ausdrückbar gefunden. Wird aber das Salz kochend gefällt, so enthält es nur 2 Atome Wasser, und während in jenem Falle das Krystallwasser bei 110° C. leicht ausgetrieben wird, kann dieses Salz selbst bei 150° C. nicht davon befreit werden. Zur näheren Untersuchung dieser interessanten Säure, namentlich auch ihres Verhaltens gegen das polarisirte Licht, fehlte es dem Verf. bis jetzt noch an Material. Er ist im Begriff zu untersuchen, ob dieselbe durch Wasserentziehung aus der Oxacetsäure (nach der Gleichung $2(C_4H_4O_6) = C_8H_6O_{10} + 2HO$) oder durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf oxacetsaures Natron (nach der Gleichung $C_4H_3ClO_4 + C_4H_3NaO_6 = C_8H_6N_{10} + ClNa$) entsteht. Hat er auf die eine oder die andere Weise erst eine bedeutendere Menge Paraäpfelsäure dargestellt, so ist es seine Absicht zu untersuchen, ob sie nicht zu der Aepfelsäure in einem ähnlichen Verhältniss steht, wie die Traubensäure zur Weinsteinsäure.

Die *Phenoxacetsäure*, welche der Verf. schon früher durch Einwirkung des Natriumphenylats auf Monochloressigsäure im unreinen Zustande dargestellt hatte, und die er nach den Resultaten der Analysen für ein Gemisch von Phenoxacetsäure ($C_{16}H_8O_6$) und Benzoxacetsäure

($C_{18}H_{10}O_6$) zu halten geneigt war, hat er nun im reinen Zustande gewonnen. Er erzeugte zuerst aus der unreinen Säure das Natronsalz, das aus der heissen alkoholischen Lösung beim Erkalten in Form äusserst feiner, langer Nadeln krystallisirt. Die davon abgepresste Mutterlauge liefert beim Verdunsten oder auf Zusatz von Aether noch mehr des Salzes. Beim Verdunsten der ätherhaltigen Alkohollösung bleibt immer noch etwas desselben zurück, das aber nicht im Wasser klar löslich ist. In diesem bleibt vielmehr etwas einer ölartigen Flüssigkeit aufgeschlämmt. Die verschiedenen Krystallisationen von jenem Salz aber sind gleich und zwar der Formel $C_{16}H_7NaO_6 + HO$ gemäss zusammengesetzt. Hieraus schon geht hervor, dass die vom Verf. dargestellte unreine Phenoxacetsäure nicht ein Gemisch dieser Säure mit Benzoxacetsäure gewesen sein kann. Der durch die Analyse gefundene höhere Kohlen- und Wasserstoffgehalt ist vielmehr durch Beimengung eines ölartigen wahrscheinlich sehr kohlenstoff- und wasserstoffreichen Körpers, vielleicht eines Kohlenwasserstoffs bedingt gewesen. Hierfür giebt die nähere Untersuchung des Silber-, Kupfer- und Barytsalzes der Phenoxacetsäure den bestimmteren Beweis. Denn weder durch partielle Fällung des phenoxacetsauren Natrons mittelst salpetersauren Silberoxyds, noch durch allmähliche Krystallisation des Kupfer- und Barytsalzes konnten Salze gewonnen werden, deren Zusammensetzung wesentlich von der der reinen phenoxacetsauren Salze abwich.

Das *phenoxacetsaure Natron* ist in Wasser und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich, krystallisirt beim Erkalten der heissen Alkohollösung in sehr langen, äusserst zarten Nadeln, die oft die Flüssigkeit, in der sie sich bilden, vollkommen erstarren machen. Die Lösung dieses Salzes in Wasser giebt mit salpetersaurem Silberoxyd, essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul weisse, äusserst schwer lösliche Niederschläge. Kupfersalze dagegen erzeugen in verdünnten Lösungen wenigstens anfänglich keine Fällung. Nach längerer Zeit aber scheidet sich ein blaues krystallinisches Salz aus.

Das *phenoxacetsaure Bleioxyd* schmilzt in kochendem

Wasser und die filtrirte Flüssigkeit setzt eine kleine Menge des Salzes in Form mikroskopischer Körnchen oder Kügelchen ab.

Das *phenoxacetsaure Quecksilberoxydul* schmilzt nicht in kochendem Wasser. Der Niederschlag wird darin aber flockig.

Das *phenoxacetsaure Silberoxyd* bildet kleine, flache, prismatische Krystalle, die häufig strahlig um einen Punkt gruppirt sind und in Wasser sich sehr schwer lösen. Kochendes Wasser nimmt aber etwas mehr davon auf, als kaltes. Erhitzt man es, so schmilzt es, nachdem es sich schwach gebräunt hat. Die Elementaranalyse führte zu der Formel $C_{16}H_7AgO_6$.

Das *phenoxacetsaure Kupferoxyd* bildet kleine tafelförmige oder prismatische Krystalle von himmelblauer Farbe, die in Wasser sehr wenig löslich sind. Sind sie einmal aus der Lösung ausgesondert, so lösen sie sich selbst in kochendem Wasser so wenig, dass sie dadurch nicht wohl umkrystallisirt werden können. Sie sind nach der Formel $C_{16}H_7CuO_6 + 2HO$ zusammengesetzt. In der Wärme geben sie zuerst ihr Krystallwasser ab, ohne zu schmelzen, wobei ihre blaue Farbe in eine schön maigrüne übergeht. Erhitzt man das grüne Salz stärker, so schmilzt es unter Schwärzung.

Die *phenoxacetsaure Baryterde* ($C_{16}H_7BaO_6 + 3HO$) erhält man durch Sättigung der freien Säure mittelst Barythydrat. Aus der heissen etwas verdünnten Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in Form ausserordentlich grosser, aber sehr dünner Blätter. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem viel leichter löslich. Im trocknen Zustande erscheint es weiss, perlmutterglänzend.

Aus den Salzen der Phenoxacetsäure kann diese Säure im Hydratzustande durch Mineralsäuren leicht abgeschieden werden. Am besten dient dazu das Natronsalz, dessen concentrirte wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure entweder die Säure in Form eines Oeles oder eines amorphen beim Schütteln krystallinisch werdenden Niederschlags aussondert, je nachdem die Fällung in der Wärme oder in der Kälte geschieht.

Das *Phenoxacetsäurehydrat* schmilzt schon in der Sonnenwärme. In der Wärme des Wasserbades verflüchtigt es sich allmählich. Zuweilen gelingt es bei hinreichend guter Kühlung, eine geringe Menge in langen, feinen, nadelförmigen Krystallen sublimirt zu erhalten. Kaltes Wasser löst es schwer. 100 Theile Wasser nehmen nur wenig mehr als einen Theil davon auf. Alkohol und Aether lösen es dagegen sehr leicht.

Den Analysen der Metallderivate der Phenoxacetsäure und der Analogie dieser Säure mit der Methoxacetsäure gemäss muss die rationelle Formel des Hydrats derselben

$$\left.\begin{matrix} \overbrace{C_4H_2O_2}^{''} \\ C_{12}H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O_2 \left\} O_2$$

sein.

Zwar ist es dem Verf. nicht gelungen aus der von ihm erzeugten rohen Phenoxacetsäure eine ihr homologe, 2 Atome Kohlenstoff und Wasserstoff mehr enthaltende Säure, der der Name Benzoxacetsäure zukommen würde, von der reinen Phenoxacetsäure abzuscheiden. Indessen ist diese Säure entschieden ein Glied einer neuen homologen Reihe. Denn wenn man die Natriumverbindung des Benz-(Kresyl-)alkohols mit Monochloressigsäure so behandelt, wie der Verf. die entsprechende Verbindung des Phenylalkohols damit behandelt hat, so muss ohne Zweifel die homologe Benzoxacetsäure entstehen. Homolog kann ferner der Phenoxacetsäure die Salicylsäure ($C_{14}H_6O_6$) oder was noch wahrscheinlicher ist Gerland's Oxybenzoësäure sein, die mit der Salicylsäure isomer ist.

XXXIX.
Ueber stickstoffhaltige Verbindungen.

Von
J. G. Gentele.

(Fortsetzung von Bd. LXXVIII, p. 148 dieses Journals.)

Nachdem ich in den vorhergehenden Beiträgen gezeigt habe, wie sich die Derivate der *Harnsäure* als mit Cyanamid verbundene *Oxalsäuren* und *Mesoxalsäuren* und als *Amide davon ansehen lassen*, will ich auf einige andere Verbindungen aufmerksam machen, welche in dieselbe Classe gehören. Ich hoffe, dieser Gegenstand wird von den Männern der Wissenschaft mit um so mehr Interesse betrachtet und in Erwägung gezogen werden, *weil er deutlich zeigen wird, dass die im Harne angetroffene Harnsäure nicht etwa eine Verbindung ist, die der thierische Lebensprocess erzeugt*, vielmehr wird es wahrscheinlich, dass sie blos aus Verbindungen ausgeschieden wird, welche zu den Derivaten der Harnsäure gezählt werden können, in dem Sinne nämlich, wie ich die aus der Harnsäure erzeugten chemischen Verbindungen als Derivate derselben bezeichnet habe.

1. Kaffeïn oder Theïn.

Dieser Verbindung haben die Anhänger der *Kerntheorie* die Formel $C_{16}N_4H_8O_4, H_2$ gegeben. Ich gebe ihr die Formel

$$CyN(C_2H_3)_2 + (CO_2 + CCy) + CO_2 + CN(C_2H_3)_2.$$

Es ist das Amid der Säure

$$CyN(C_2H_3)_2 + (CO_2 + CCy) + (CO_2 + CO)HO,$$

wobei Folgendes zu bemerken ist:

In der Harnsäure und ihren Derivaten ist die Säure mit Cyanamid verbunden und das Amid ist NH_2. Hier dagegen ist das Cyanamid $CyN(C_2H_3)_2$ und das Amid in der Säure ist $N(C_2H_3)_2$; das heisst: jedes Atom H im Amid ist durch (C_2H_3) ersetzt. Solche Amide müssen entstehen, wenn statt des Ammoniaks HNH_2 die Methylbase $HN(C_2H_3)_2$ in Wirkung kommt, welche für sich dargestellt worden ist.

Wenn nun das Kaffeïn diese Zusammensetzung hat, so ist das Cyanamid durch die Säure $CO_2 + CCy$ in ihm gebunden, und durch $CO_2 + CN(C_2H_3)_2$ ist es noch eine Base, welche sich wie alle Amidbasen verhalten muss.

Betrachten wir nun seine Zersetzungen:

a) *Durch Chlor wird es zersetzt, bei wenig in Chlorkaffeïn, bei mehr in Amalinsäure, Nitrotheïn und Methylamin.* Rochleder.

Die Amalinsäure ist

$$CyN(C_2H_3)_2 + 2(CO_2 + 2CO),$$

sie entspricht also vollständig dem Alloxan $CyAd + 2(CO_2 + 2CO)$, *zweifach-mesoxalsaures Cyanamid, und ist zweifach-mesoxalsaures Cyanbimethylamid.*

Das Nitrotheïn ist

$$CyN(C_2H_3)_2 + 2(CO_2 + CO),$$

es entspricht der *Parabansäure*, und ist *zweifach-oxalsaures* Cyanbimethylamid.

Die Bildung des Methylamins ist leicht einzusehen.

b) *Wird Kaffeïn mit Salzsäure und chlorsaurem Kali gekocht und die Lösung behutsam abgedampft, so entsteht eine Krystallmasse, entweder Alloxan oder ein ähnlicher Körper. Die Lösung mit Alkalien und Eisenoxydulsalzen versetzt färbt sich indigblau und liefert mit Ammoniak Murexidlösung.* Rochleder. Dieser Körper entspricht offenbar dem Alloxantin. Dieselbe Verbindung erzeugt vielleicht Salpetersäure. Gentele.

c) *Beim Kochen mit Mehrfach-Schwefelkalium entsteht eine vorübergehende Reaction auf Schwefelcyan.* Rochleder. Einwirkung des Schwefelkalium auf das Cyanamid. Gentele.

d) *Es entwickelt beim Kochen mit Kali Methylamin.* Hierbei geht offenbar das Glied

$$CO_2 + CCy + CO_2 + CN(C_2H_3)_2$$

in $(CO_2 + CO + CO_2 + CO)2HO + KCy + HN(C_2H_3)$

über, und dieses mit 4HO in $KO, 2CO_2\ HNH_2 + HN(C_2H_3)_2$, und was Rochleder für *Methylamin* ansah und analysirte war diese *Doppelbase*, denn

$$H, NH_2 + HN(C_2H_3)_2 =$$
$$2(H, NHC_2H_3) \text{ Methylamin.}$$

Eben so zersetzt sich $CyN(C_2H_3)_2$ mit 4HO in CO_2, HAd und $HN(C_2H_3)_2$.

e) *Es giebt mit Natronkalk Ammoniak und Cyannatrium.* Rochleder. *Es gab wohl Methylamin und Ammoniak.* Gentele.

Alle diese Reactionen erklären sich aus dieser Zusammensetzung.

2. Amalinsäure.

Diese wasserfreie, stickstoffhaltige Säure erhielt nach der Kerntheorie die Formel $C_{12}NAdH_4O_6, O_2$. Ich gebe ihr die Formel

$$CyN(C_2H_3)_2\,2(CO_2+2CO),$$

und sie ist dadurch nicht aus ihrem Zusammenhange mit dem Kaffeïn gerissen, wie nach den Aufstellungen der Kerntheorie.

Von ihren Zersetzungen sind folgende bekannt:

a) *Sie wird durch Chlor in Nitrothein verwandelt.*

$$CyN(C_2H_3)_2+2(CO_2+2CO)+2HO,2Cl.$$
$$=(CyN(C_2H_3)_2+2(CO_2+CO))+2CO_2+2HCl.$$

Die Mesoxalsäure wird hier in Oxalsäure und Kohlensäure zersetzt, *wie in freiem Zustande.* Die Oxalsäure bleibt mit dem Cyanamid verbunden.

b) *Sie bildet mit heisser Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe besondere Krystalle,* Rochleder; *wohl von salpetersaurem Methylharnstoff, von der Formel*

$$CO_2+C,2N(C_2H_3)_2,NO_5,HO,$$ Gentele,

entsprechend CO_2+C,Ad_2,NO_5,HO

und Kohlensäure. Das Alloxan verwandelt sich ebenso erst in Parabansäure, dann diese in salpetersauren Harnstoff und Kohlensäure.

c) *Sie giebt mit Ammoniak einen dem Murexan ähnlichen Körper,* Rochleder; *also wie Alloxan.* Gentele.

d) *Sie giebt mit Kali oder Natron dunkelviolette Fällungen, die sich bei überschüssiger Säure lange halten, aber bei mehr Alkali entfärben,* (Verhalten wie bei Alloxan), *wobei Baryt in der Wärme einen weissen gallertartigen Niederschlag hervorbringt.* Rochleder. Zersetzung in *mesoxalsauren* und *mykomelinsauren* Baryt. In dieser Mykomelinsäure muss jedoch das Cyanamid ebenfalls

$$CyN(C_2H_3)_2 \text{ sein.}$$

e) *Mit Eisenoxydsalzen giebt sie unter Zusatz von Alkali einen dunkelblauen Niederschlag*, wie bei Alloxan (siehe meine frühere Abhandlung), *offenbar* eine Art der verschiedenen *Berlinerblaue.*

3. Nitrotheïn.

Formel der Kerntheorie: $C_{10}Ad_2H_2O_4, O_2$, meine Formel:

$$CyN(C_2H_3)_2 + 2(CO_2 + CO),$$

entsprechend der *Parabansäure.* Es entsteht eben so. Wahrscheinlich bildet Salpetersäure mit ihr den oben angeführten *salpetersauren Methylharnstoff.*

Es entwickelt beim Kochen mit Kalilauge viel Ammoniak und vielleicht zugleich Aethylamin und erzeugt kohlensaures und oxalsaures Kali. Rochleder.

$$CyN(C_2H_3)_2 + (2CO_2 + CO)4KO + 4HO.$$
$$= 2KO, CO_2 + 2(CO_2 + CO, KO)HAd + HN(C_2H_3)_2.$$

Das von Rochleder bemerkte Aethylamin oder Methylamin war also wohl die Base $H, N(C_2H_3)_2$ gemischt mit HAd.

Hieraus geht aber neben dem allem noch hervor, dass das Kaffein nicht

$$C_{16}N_4H_{10}O_4$$

sondern $C_{16}N_4H_{12}O_4$ ist,

obgleich die Analysen einen geringeren H-Gehalt auszuweisen scheinen.

4. Theobromin.

Das *Theobromin* ist die vollständig der Harnsäure *homologe* Verbindung

$$CyN(C_2H_3)_2 + 2(CO_2 + CCy),$$

welche aber wasserfrei ist. Es ist also nicht zu verwundern, wenn sich dasselbe der *Harnsäure* und ebenso dem *Kaffein* ähnlich zersetzt und also daraus Producte entstehen, die sich wie *Alloxan und Murexan verhalten.*

Um mit meinen Ansichten über die stickstoffhaltigen Verbindungen weiter fortschreiten zu können, erlaube ich mir einige Abweichungen zu anderen organischen Verbindungen. *Wenn man die den Ameisensäuren homologen Säuren so schreibt, wie ich in meiner vorigen Abhandlung angeführt habe,*

nämlich 1) $CO_2 + CO, C-H, HO$, wo C—H irgend einen O vertretenden Kohlenwasserstoff, z. B. $C_2H_2, C_4H_5, C_{12}H_5$ bedeutet, so werden

2) ihre Alkohol $COH + CH, C-H, HO$,
3) ihre Aether $COH + CH, C-H$,
4) ihre Aldehyde $COH + CO, C-H$,
5) ihre Anhydride $CO_2 + CO, C-H$,

worin immer C—H unverändert bleibt.

Man kann nun daraus ersehen, welche dieser Verbindungen *saurer Natur und Hydrate einer Säure oder Basis sein müssen.* Löst man sie nämlich in Kohlensäure auf, und hier will ich der Deutlichkeit wegen statt C—H C_2H_2 einfügen, und den gewöhnlichen Alkohol als Ausgangspunkt wählen, so hat man für

1) $3CO_2 + C(C_2H_3)_2, 2HO$, Essigsäure,
2) $CO_2 + C(C_2H_3)_2 + 2CH_2, 2HO$, Alkohol,
3) $CO_2 + C(C_2H_3)_2 + 2CH_2$, Aether,
4) $2CO_2 + C(C_2H_3)_2 + CH_2$, Aldehyd,
5) $3CO_2 + C(C_2H_3)_2$ Anhydrid der Essigsäure,

d. h. die Verbindung hält *Wasser*, wenn die Anzahl der *Kohlensäuren* CO_2 *grösser oder kleiner als die der substituirten Kohlensäuren* CH_2 und $C(C_2H_3)_2$ ist. Ist diese Anzahl *grösser*, so entsteht eine *wahre Säure* wie die Essigsäure; die *überschüssige* CO_2 *ist mit* HO *verbunden.* Dieses kann durch Basen und *andere substituirte Kohlensäuren ersetzt werden*, z. B. zu essigsaurem Aethyloxyd, welches nun kein Wasser hält, und in dem die CO_2 und die Atome der substituirten Kohlensäuren gleich sind. Ist diese Anzahl *geringer*, so hält die *substituirte Kohlensäure als Basis Wasser* wie im *Alkohol.* Dieses Wasser kann durch Säuren und wirkliche Kohlensäuren ersetzt werden. Ist diese Anzahl *gleich*, so entsteht eine *neutrale Verbindung*, die kein Wasser hält, das *Aldehyd.* Das Wasser aus den wasserhaltigen Verbindungen lässt sich nur schwer entziehen. Die substituirten Kohlensäuren nehmen es nicht wieder auf, wenn es entzogen wurde, wie der Aether, und verhalten sich wie manche unorganische, wasserfreie Oxyde, Alaunerde u. s. w.

Alle Veränderungen, die also hier erfolgen, sind blosse Substitutionen des H durch O oder umgekehrt; der Wassergehalt ist

nur eine Folge der neutralen oder nicht neutralen Beschaffenheit des Productes.

Gewisse Alkohole geben indess keine Säure und auch kein Aldehyd, *so die Carbolsäure, die ein Alkohol ist und sich nur gegen sehr starke Basen als Säure verhalten kann, weil sie selbst eine schwache Basis ist.* Sie ist zusammengesetzt aus

$$CO(C_2H_3) + C(C_4H)_2, HO,$$

ein Alkohol, in welchem noch 2 H mehr durch Kohlenwasserstoff ersetzt sind. Es ist leicht einzusehen, dass hier durch Substitution keine Säure von obiger Formel, die den Ameisensäuren homolog wäre, entstehen kann, ohne dass der Kohlenwasserstoff C_2H_3 und einer C_4H ausgeschieden und durch O ersetzt wird; dann wird aber der ganze Atomencomplex zerstört. Von ihm sind aber viele Substitutionsproducte bekannt, unter andern:

$$CAdC_2H_3 + C(C_4H)_2 \text{ Anilin,}$$
$$CHC_2H_3 + C(C_4H)_2 \text{ Benzin u. s. w.}$$

Indessen giebt es die Säure und alle ihre Substitutionen, welche durch Austreten von C_2H_3 *und* C_4H *aus dem Anilin entstehen könnte.*

Das *Chinon*, über das ich mich etwas verbreiten will, ist ihr *Aldehyd.*

$COH + COC_4H$ *Chinon.*
$COH + CHC_4H, HO$ *Hydrochinon*, ihr *Alkohol.*
$COH + COC_4H + COH + CHC_4H, HO$ *Chinhydron*, ihr *Alkohol-aldehyd.*
$COH + COC_4H + CO_2 + COC_4H, HO$ *Melamsäure, Aldehydsäure.*
$CO_2 + COC_4H, HO$ *die eigentliche Säure, unbekannt.*

Es sind aber bekannt:

$COCl + COC_4Cl$ *Chloranil. Aldehyd.*
$CO_2 + COC_4Cl, HO$ *Chloranilsäure* entsprechend
$CO_2 + COC_4H, HO.$

Wie hier der Alkohol aus dem Aldehyd entsteht, so auch beim Bittermandelöl.

Hier habe ich nun zwei Verbindungsweisen eingeführt, zu welchen ich kommen wollte, nämlich den *Aldehydalkohol* und die *Aldehydsäure.*

Liebig vermuthete, eine Aldehydsäure bei der Behandlung von Aldehyd gebildet zu haben, welche dann

$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + COC_2H_3, HO$$

sein müsste. *Die Existenz dieser Säuren ist aber ausser allem Zweifel, und dahin sind vor der Hand zu verweisen:*

$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO$$

ameisensaures Aldehyd. Die *Milchsäure* und

$$COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO, HO)$$

zweifach-oxalsaures Aldehyd, die *Aepfelsäure.* Wenn man die Reactionen und Zersetzungsproducte dieser Säuren ansieht, so wird man nicht umhin können, die Ansicht über diese Zusammensetzung zu billigen. *Ist es dann aber ein Wunder, wenn* Strecker (*Ann. Pharm. LXXV*, 28) *mit Hülfe von Aldehydammoniak und Blausäure die Milchsäure wirklich künstlich dargestellt hat?*

Ich kann nun zu den stickstoffhaltigen Körpern zurückkehren.

5. Asparaginsäure.

Formel der Kerntheorie: C_8AdH_5, O_4, O_4.

Meine Formel ist:

$$(COH + CAdC_2H_3 + CO_2 + CO) + CO_2 + CO, HO,$$

saures oxalsaures Aldehydamid; und

6. Asparagin.

Formel der Kerntheorie: $C_8Ad_2H_4O_4, O_2$; meine Formel:

$$CAdH + CAdC_2H_3 + 2(CO_2 + CO),$$

zweifach-oxalsaures Aldehydbiamid.

Hiernach sind *Asparaginsäure* und *Asparagin* die *Aldehydsäure*, in welcher im *Aldehyde* 1 oder 2 Atome O durch Ad ersetzt worden sind. *Die Asparaginsäure kann sich mit 1 Atom Basis verbinden, welche HO vertritt; wenn die Verbindung mit Basen aber bei Asparagin geschehen soll, so wird kein H abgeschieden.* Zwar geben Dessaignes und Chautard an, eine Verbindung von *Silberoxyd-Asparagin* erhalten zu haben, die 45,47 Ag halte, also $C_8N_2H_7AgO_6$ sei. *Wie es aber mit dem also beschaffen ist, sieht man daraus, dass eine solche Verbindung* 41,0 *Ag erfordert.*

Mit dem Asparagin in *genauem Zusammenhange* steht das

7. Sarkosin.

Formel der Kerntheorie: $CAdH_5O_4$: meine Formel:

$$(CAdH + COC_2H_3) + (CO_2 + CO).$$

Es ist das *einfach-oxalsaure Aldehydamid* oder *Amid der Säure*

$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + CO, HO;$$

in der Aepfelsäure sind dagegen 2 Atome *Oxalsäure* vorhanden. Gewiss giebt das Sarkosin beim Erhitzen mit Kalihydrat *Essigsäure* und *Oxal-* oder *Ameisensäure.*

Da das Sarkosin aus

8. Kreatin

entsteht, welchem die Kerntheorie die Formel

$$C_8N_2AdH_7O_4$$

gegeben hat, so ist dasselbe meiner Ansicht zu Folge

$$(CyAd, CO_2 + CO) + CAdH + COC_2H_3;$$

also die mit dem Aldehydamid verbundene Säure $CyAd, CO_2 + CO$, welche wir schon unter den Derivaten der Harnsäure gefunden haben.

Wenn sich diese Verbindung durch Kochen mit Baryt in kohlensauren Baryt und Ammoniak zersetzt, so zersetzt sich das Cyanamid allein so wegen der prädisponirenden Affinität zur Kohlensäure, denn

$$CyAd + CO_2 + CO + CAdH + COC_2H_3 + 4HO2BaO =$$
$$2BaO, CO_2 + (CO_2 + CO + CAdH + COC_2H_3) + HAd$$

Sarkosin, während ohne Baryt durch Kochen allein wohl Harnstoff nebenbei entstehen würde.

9. Das Kreatinin

dagegen ist $CO_2 + CCy + (CAd + CC_2H_3)$. Ueber *diese Reduction des Aldehyds werde ich mich später ausführlicher auslassen.* Es gehört hierher auch das Carbothialdin $CS_2 + (CAd + CC_2H_3)$, welche Basis $CAd + CC_2H_3$ im Kreatinin mit $CO_2 + CCy$, im Carbothialdin mit CS_2 verbunden ist.

10. Alanin.

Das Alanin, das Strecker aus dem *Aldehydammoniak* mit *Blausäure* erhielt, *ist offenbar die dem Asparagin oder Sarkosin entsprechende Verbindung der Ameisensäure* statt der Oxalsäure, nämlich:

$$CAdH + COC_2H_3 + CO_2 + COH.$$

Sie giebt mit NO_3 *Milchsäure* und N-Gas wie das *Asparagin*, mit NO_4 Aepfelsäure und N-Gas, denn

$$CAdH + CO(C_2H_3) + CO_2 + COH + NO_3 =$$
$$COH + COC_2H_3 + CO_2 + COH, HO, HO, N.$$

Wir haben also 2 Arten Aminsäuren zu unterscheiden. Die bisherigen Aminsäuren und die *Aldehydamidsäuren;* letztere haben den Charakter, mit Alkalien *nicht in die Aldehydsäuren überzugehen wie erstere, aber durch die Oxyde des Stickstoffs, durch welche das Amid selbst zersetzt wird. Das Sarkosin wird uns die Säure* $COH + COC_2H_3 + CO_2 + CO, HO$ *liefern, wenn wir sie mit* NO_3 *behandeln, und was wird das wohl für eine Säure sein?* Es ist offenbar die *Boheasäure*, welche neben dem Theobromin im Thee vorkommt.

Bei folgender Zusammenstellung wird der Zusammenhang folgender Verbindungen nicht zu bezweifeln sein, welche die Kerntheorie so weit auseinander gerissen hat.

1) $COH + COC_2H_3 + 2(CO_2 + CO)HO$ Aepfelsäure,
2) $COH + CAdC_2H_3 + (CO_2 + CO) + (CO_2 + CO, HO)$ Asparaginsäure,
3) $CAdH + CAdC_2H_3 + 2(CO_2 + CO)$ Asparagin,
4) $COH + COC_2H_3 + (CO_2 + CO, HO)$ Boheasäure,
5) $COH + CAdC_2H_3 + (CO_2 + CO)$ Sarkosin,
6) $(CyAd + CO_2 + CO) + (COH + CAd + CC_2H_3)$ Kreatin,
7) $CyN(C_2H_3)_2\,2(CO_2 + CO)$ Nitrotheïn,
8) $CyN(C_2H_3)_2\,2(CO_2 + CCy)$ Theobromin,
9) $CyN(C_2H_3)\,2(CO_2 + 2CO)$ Amalinsäure,
10) $CyN(C_2H_3) + (CO_2 + CCy) + (CO_2 + CN(C_2H_3)_2)$ Kaffeïn,

in welchen allen Verbindungen das Methyl C_2H_3 vorhanden ist. Die Verbindungen 1) 2) 3) 4) 5) 6) 7) werden künstlich hervorzubringen sein, wie das Alanin und die Milchsäure, z. B. 4) mit oxalsaurem Aethyloxyd

$$= (COH + CHC_2H_3) + (CO_2 + CO)$$

wenn es möglich ist, das Aethyloxyd darin $COH + CHC_2H_3$ zu oxydiren. Das *Sarkosin* möchte sich aus der *Boheasäure* herstellen lassen. Das Cyanamid $CyN(C_2H_3)_2$ entsteht offenbar wie das Cyanamid, das wir als Base kennen, und mit Oxalsäure verbunden, möchte es sich als Nitrotheïn herstellen lassen. *Chemikern, die Zeit und Material besitzen, möchte ich diesen interessanten Gegenstand als ein lohnendes Feld zu Untersuchungen auf das Dringendste empfehlen.*

XL.

Notizen.

1) *Verhalten der chlorigen Säure zu organischen Substanzen.*

Zu den Versuchen in dieser Rücksicht hat sich J. Schiel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVII, 73) sowohl der in Wasser gelösten Säure als des chlorigsauren Bleioxyds bedient, dessen Bereitung früher (s. dies. Journ. LXXVII, 479) beschrieben ist.

Wenn starker *Alkohol*, mit 1½ Th. chlorigsaurem Bleioxyd in Berührung, nach und nach mit concentrirter Schwefelsäure versetzt wird, so färbt er sich gelb, wird aber im Sonnenlicht farblos. Das mit reinem kohlensauren Alkali geschüttelte Filtrat giebt bei der Destillation über Chlorcalcium nur Essigäther. Die Einwirkung ist also

$$2C_4H_6O_2 + \ddot{Cl} = C_4H_5OC_4H_3O_3 + 3\dot{H} + HCl.$$

Ganz ähnlich ist die Zersetzung des *Fuselöls*, man erhält dabei valeriansaures Amyloxyd. Der Caprylalkohol dagegen verhält sich anders.

Harnstoff wird durch wässrige chlorige Säure unter Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydul (?) gelöst, und wenn die Lösung, nach mässigem Erwärmen grün geworden, auf dem Wasserbad eingedampft wird, scheiden sich lange flache Säulen ab. Diese sind sehr zerfliesslich, lösen sich in Weingeist, sieden bei 165° und entwickeln

dabei reichlich Ammoniak. Sie reagiren in wässriger Lösung nach kurzer Zeit sauer, fällen weder Baryt- noch Bleisalze, aber aus Silbersalz Chlorsilber und bestehen über Schwefelsäure im Vacuo getrocknet aus $C_2H_6N_2ClO_2$.

		Berechnet.
C	11,07	10,60
H	7,34	7,04
N	37,96	37,03
Cl	29,85	31,25
O	—	13,78

Eine Verbindung von Harnstoff mit Salmiak, worauf die Zusammensetzung hinweist, ist es nicht. Denn der Niederschlag, den Salpetersäure in der weingeistigen Lösung erzeugt, ist chlorhaltig, auch kennt man solche Verbindung nicht durch directe Synthese. [Man könnte sie für $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_2\\(NH_4)\end{matrix}\right\}N_2HCl$ halten, wenn der Chlorgehalt des salpetersauren Niederschlags nicht dagegen spräche. D. Red.]

Harnsäure löst sich in wässriger chloriger Säure ohne Gasentwickelung, und die schwach grünliche Lösung giebt beim Verdampfen im Wasserbad eine weisse Masse, die sich in heissen 90 proc. Alkohol löst und erkaltend Krystalle absetzt. Diese sind weisse, perlglänzende Schuppen, lösen sich in Wasser und verhalten sich wie eine Säure — der Verf. nennt sie *Chloralursäure*. Sie bestehen aus $C_{11}H_{11}N_6ClO_{11}$ bei 100° getrocknet:

		Berechnet.
C	27,30	27,25
H	3,81	3,66
N	28,10	27,95
Cl	11,41	11,81
O	—	29,33

Die mit Kali oder Natron gesättigte Säure fällt aus Blei- und Silbernitrat unlösliche Niederschläge, ersterer krystallinisch, letzterer käsig; auch Barytsalze werden krystallinisch gefällt.

Neben der Chloralursäure bildet sich auch eine andere Substanz, die beim Erwärmen Murexid giebt und daher

färben sich auch die ersten Krystalle der ungereinigten Säure beim Liegen an der Luft roth.

Wird die Harnsäure in Ueberschuss von chloriger Säure gelöst, so scheiden sich aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation noch ein amorpher gelber Körper und rothbraune Würfel aus, die später untersucht werden sollen.

---

2) *Einige Selenmetalle.*

G. Little theilt darüber Folgendes mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 211):

Selennickel erhält man durch Behandeln von rothglühendem Nickel mit Selendampf. Es ist silberweiss, matt glänzend, luftbeständig und wird durch Säure nicht, durch Salpetersäure langsam, durch Königswasser schnell angegriffen. Es schmilzt in starker Glühhitze und erstarrt krystallinisch, ist nicht magnetisch, spröde, von unebenem Bruch, 8,462 spec. Gew. und besteht aus NiSe.

Selenkobalt, CoSe, bildet sich beim Glühen in einer Wasserstoffatmosphäre und in Selendampf. Es ist spröde von 7,647 spec. Gew., bei sehr starker Hitze schmelzbar und giebt unter Borax geschmolzen eine gelbe krystallinische Masse.

Seneneisen, Fe_2Se_3, stellt eine metallisch graugelbe, leicht zerreibliche Masse von 6,88 spec. Gew. dar. Es ist an der Luft veränderlich, giebt mit Salzsäure eine gelbe Lösung von Eisenchlorid, mit verdünnter Salpetersäure Selenwasserstoff, mit concentrirter eine gelbe Lösung. Man gewinnt es, indem über feinen Eisendraht Selendampf geleitet und das Product mit überschüssigem Selen und Borax geschmolzen wird.

Selencadmium, CdSe, entsteht unter Feuererscheinung. Die goldgelbe glänzende krystallinische Verbindung wird, unter Borax geschmolzen, graulich schwarz, blättrig krystallinisch und leicht zerreiblich. Spec. Gew. = 8,789.

Selenzinn, $SnSe_2$, kann man sowohl durch Fällung von Zinnchlorid mit Selenwasserstoff als auch durch Erhitzen

von Zinn in Selendampf erhalten. Die weisse metallglänzende Verbindung hat muschligen Bruch, 5,133 spec. Gew., schmilzt leicht, wird nicht von Salzsäure angegriffen, durch Salpetersäure zersetzt, von Königswasser gelöst.

Selenwismuth, $BiSe_3$, auf trocknem Wege dargestellt, ist silberweiss, krystallinisch, von 7,406 spec. Gew., wird durch Salzsäure nicht, durch verdünnte Salpetersäure nur wenig angegriffen, löst sich aber leicht und vollständig in Königswasser.

Selenkupfer, CuSe, kann auf nassem und trocknem Weg gewonnen werden. Im letzteren Fall erhält man eine grünlich schwarze krystallinische Masse von 6,655 spec. G.

Selenquecksilber, HgSe, nach Berzelius' Methode dargestellt, bildet purpurfarbige oder violette reguläre Krystalle von 8,877 spec. Gew.

Selenblei, künstlich dargestellt, näherte sich der Formel PbSe und hatte ein spec. Gew. = 8,154.

Selenarsen, durch Zusammenschmelzen erhalten, bildet eine metallglänzende spröde Masse von 4,752 spec. Gew., die leicht zu schwarzem Pulver zerrieben werden kann und 57,0 p.C. Arsen auf 43,03 Selen enthält.

---

3) *Nachweis des Phosphors in Vergiftungen.*

Gelegentlich häufiger Untersuchungen von Phosphorvergiftungen hat Scherer die Beobachtung gemacht (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 214), dass äusserst geringe Mengen Phosphor sehr einfach durch die Reaction auf Silbersalz wahrgenommen werden können. Der Phosphor verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur auch unter Flüssigkeiten; wenn daher in ein Gefäss über eine Phosphor enthaltende Flüssigkeit ein mit salpetersaurem Silberoxyd getränkter Papierstreifen gehängt wird, so schwärzt sich dieser, namentlich wenn ein wenig erwärmt wird. Ist die Schwärzung so reichlich, dass sich mehrere Papierstreifen so erhalten lassen, dann gelingt es auch durch die Behandlung derselben mit Königswasser, den Phosphor als Phosphorsäure nachzuweisen. Um jedoch einen Irrthum zu ver-

meiden, ist es nöthig, in eine Flüssigkeit, die organische Substanzen enthält und desshalb vor dem Versuch mit reiner Schwefelsäure versetzt ist, zuerst einen mit alkalischer Nitroprussidnatriumlösung getränkten Papierstreifen einzuhängen, der durch seine Violettfärbung die etwaige Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs anzeigt.

Dieses Verfahren giebt selbst da noch positive Resultate, wo das Mitscherlich's (s. dies. Journ. LXVI, 238) keinen Phosphor mehr anzeigt. Es hat der Verf. überhaupt zweckmässig gefunden, die sonst unübertreffliche Methode Mitscherlich's dahin zu modificiren, dass die Destillation in einer Atmosphäre von Kohlensäure geschieht, weil dadurch weniger Phosphor in phosphorige Säure übergeht und man bei Anwesenheit äusserst geringer Mengen immer noch kleine Phosphorkügelchen erhält.

Wenn durch längere Berührung mit der Luft der Phosphor schon in phosphorige Säure übergegangen ist, so lässt sich auch diese nachweisen und bestimmen, wenn man die betreffende Flüssigkeit mit Schwefelsäure und Zink destillirt und das entweichende Gas in Silberlösung geleitet wird. Hier entsteht durch das mitgeführte Phosphorwasserstoff schwarze Fällung, die, wie oben angegeben, oxydirt werden kann.

---

4) *Anwendung des Aluminiums und der Aluminiumbronze zu Messinstrumenten.*

Bellieni theilte der Pariser Academie (*Compt. rend. t. L*, 315) mit, dass es ihm gelungen ist, genaue Theilungen auf Aluminium ausführen, indem er die Schneide des Instrumentes mit Terpentinöl befeuchtet. Bellieni wendet Aluminiumbronze zu Stellschrauben und Federn an, die der Oxydation ausgesetzt sind. Die Aluminiumbronze ist nicht oxydirbar, lässt sich wie Eisen schmieden, leicht bearbeiten und zu Draht ziehen, ihre Härte und Zähigkeit sind wenig von der des Stahls verschieden.

XLI.

Einige Beobachtungen über die Ceroxyde.

Von

Bergingenieur **F. M. Stapff**,

Mitarbeiter an der geognostischen Karte Schwedens.

Das Material zu den meisten der hier beschriebenen Versuche war schwefelsaures Ceroxydul-Kali, von Mosander aus Cerit dargestellt, für welches ich Herrn Prof. Dr. Nordenskjöld zu danken habe.

Das Cersalz wurde durch Umkrystallisiren von einem Ueberschuss an schwefelsaurem Kali befreit und gleichzeitig von Eisenoxydul und Manganoxydul gereinigt. Andere Verunreinigungen konnten die Versuchsresultate nicht beeinträchtigen.

Zur völligen Lösung des Salzes braucht man viel Wasser und Zeit; Wärme befördert die Auflösung nur wenig. Das zum Lösen benutzte Wasser muss schwach sauer gemacht werden (dazu benutzte ich Schwefelsäure), um die Ausfällung basischer Salze zu verhindern. Die Lösung wurde filtrirt und eingedampft. Erst als fast ihr halbes Volumen verdunstet war, überzog sie sich mit einer Salzhaut; gleichzeitig fiel eine schwere Salzmasse zu Boden, deren Menge sich durch Abkühlung der Lösung nicht vermehrte. Dieselbe wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen; Mutterlauge und Waschwasser von Neuem der Verdunstung ausgesetzt, bis wiederum eine der vorigen gleiche Salzmasse zu Boden fiel. Beim Erkalten der Lösung krystallisirte aber nun ein farbloses Salz in deutlichen und ziemlich grossen Krystallen aus. Dieses besteht aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Lanthanoxyd, das letztere dürfte doch nur als Verunreinigung des ersteren angesehen werden können. Durch Waschen mit kaltem Wasser lassen sich diese Krystalle leicht vom Cerdoppelsalz entfernen.

Gemeinschaftlich mit dem zuerst niedergefallenen Salz wurde das letzterhaltene Cersalz zwischen Filtrirpapier dann im Exsiccator getrocknet, wohl gemengt, von Neuem getrocknet und so zu den Versuchen verwandt. Es ist absolut frei von Eisen und Mangan, schwer, röthlichweiss, und besteht aus einem Aggregat kleiner undeutlicher Krystalle. So lange es feucht ist, hat es ein etwas gelatinöses Aussehen. Löst sich schwer aber vollständig in (angesäuertem) Wasser zu einer farblosen Solution.

Versuch No. 1. Durch diesen sollte ermittelt werden, ob Lösungen von Ceroxydul Gold aus Goldchloridlösungen reduciren; ob also Ceroxydul ebenso wie Eisenoxydul neben anderen Oxyden, welche indifferent gegen Goldchlorid sind, durch die Menge Gold dem Gewichte nach bestimmt werden könnte, welche unter Verwandlung des Ceroxyduls in Ceroxyd aus einer zur Ceroxydulösung gesetzten Goldsalzlösung reducirt wird.

Einige vorläufige Versuche hatten bejahende Resultate ergeben. Diese wurden so angestellt, dass durch Lösungen abgewogener Mengen des Cersalzes schweflige Säure zur Sättigung der Lösungen geleitet wurde. Die schweflige Säure wurde sodann durch Kochen in einem geschlossenen Kolben unter gleichzeitiger Hindurchführung von Kohlensäure, ausgetrieben; mit dem Kochen wurde aufgehört, als das weggehende Gas (und Wasserdampf) durchaus nicht mehr nach schwefliger Säure roch. Die Lösungen erkalteten, während ununterbrochen Kohlensäure durchgeleitet wurde. Dann wurde eine Lösung von Natriumgoldchlorid zugesetzt, die Kolben fast gänzlich mit ausgekochtem Wasser gefüllt, verstopft und stehen gelassen. Es schied sich Gold aus, theils in Form feiner goldfarbener Blättchen, theils in Form eines rothen Häutchens auf den Kolbenwandungen.

Da ein mit reinem schwefelsauren Lanthanoxyd angestellter Versuch dasselbe Resultat gab, so wurden die Versuche erneuert, da diess letztere Resultat zunächst auf einen begangenen Fehler hinwies.

4 Portionen des Cersalzes wurden abgewogen und im Kolben in Wasser gelöst. Das Lösungswasser wurde bei

zweien der Proben mit Schwefelsäure angesäuert, bei den zwei anderen mit Salzsäure.

Ferner wurde eine abgewogene Menge reinen schwefelsauren Lanthanoxydes in angesäuertem Wasser gelöst, und ebenso eine Portion schwefelsauren Didymoxydes (verunreinigt durch etwas $\dot{La}\ddot{S}$).

Die Kolben wurden mit doppelt durchbohrten Korken geschlossen. In dem einen Loch sass eine zum Boden des Kolbens reichende Glasröhre, in dem anderen eine schief abgeschnittene, nur wenig in den Kolbenhals ragende. Durch die erstere wurde schweflige Säure in die Lösung geleitet, und als diese gesättigt erschien, Kohlensäure; gleichzeitig wurde die Lösung zum Kochen erhitzt. Um sicher zu sein, dass alle schweflige Säure ausgetrieben sei, wurde (als das fortgehende Gas nicht mehr roch) das durch die kürzere Röhre entweichende dampfgemengte Gas in eine Lösung von übermangansaurem Kali geleitet. Diese wurde entfärbt, und es war 3 bis 4 stündiges Kochen nöthig, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Dann wurde das Kochen abgebrochen, aber Durchleitung der Kohlensäure fortgesetzt, bis die Lösung erkaltet war.

Um nun die Goldsalzlösung einzuführen, ohne atmosphärische Luft mit in den Kolben zu lassen, wurde das kürzere Glasrohr geschlossen, gleichzeitig das Kautschukröhrenstück zwischen dem Kolben und dem Kohlensäureapparat (durch einen Quetschhahn) und der Kolben wurde vom Kohlensäureapparat fortgenommen. In das Kautschukröhrenstück wurde das Rohr eines Trichters gedreht, der Trichter mit der Lösung des Natriumgoldchlorides gefüllt, darauf das kürzere Glasrohr geöffnet und ebenso der Quetschhahn; der letztere aber nur wenig, so dass die Goldlösung niederfloss, ohne Luftblasen mit sich zu reissen. Ehe noch der Trichter entleert war, wurde er mit ausgekochtem, dann erkaltetem Wasser gefüllt, und damit fortgefahren, bis der Kolben bis fast zum Kork gefüllt war. Nach Wegnahme des Trichters wurden beide Glasröhren auf das beste geschlossen. Zwei der Cersalzproben (die eine mit freier Schwefelsäure, die andere mit freier

Salzsäure) wurden durch umgelegtes Eis bis auf fast 0° abgekühlt, ehe die Durchleitung der Kohlensäure abgebrochen und die Goldlösung zugesetzt wurde. Diese zwei Proben blieben zwei Tage in einer Kältemischung stehen; es fand keine Ausscheidung von Gold statt, eben so wenig, als sie bei gewöhnlicher Temperatur vor dem Licht geschützt und endlich dessen (indirecter) Einwirkung ausgesetzt wurden. Die zwei anderen Cersalzproben wurden erst lange Zeit bei 30 bis 40° digerirt, endlich gekocht, ohne dass darunter oder später beim Erkalten im Lichte eine Goldfällung stattfand.

Eben so wenig schied sich Gold in der Lanthanlösung aus. Die Didymlösung allein fällte, aber erst nach vierwöchentlichem Stehen, im Lichte ein wenig Gold; es scheint doch wahrscheinlich, dass andere Einflüsse und nicht höher oxydirtes Didymoxydul diese Reduction bewirkten.

Es ist klar, dass die Goldfällung bei den Vorversuchen durch in den Lösungen zurückgebliebene schweflige Säure hervorgebracht wurde.

Dieses negative Resultat schliesst ein positives in sich: die Möglichkeit Eisenoxydul neben Ceroxyden durch Goldsalzlösungen zu bestimmen.

Um in einem Niederschlag, welcher z. B. Eisenoxyd, Yttererde und dergleichen, Ceroxyduloxyd, Lanthanoxyd u. s. w. enthält, das Eisen zu bestimmmen, braucht man diesen nur aufzulösen und die Lösung so zu behandeln, wie hier beschrieben wurde (zur Reduction des Eisenoxydes kann man anstatt schwefliger Säure auch Schwefelwasserstoff oder Zink anwenden); aus dem Gewichte des reducirten Goldes lässt sich das des in Lösung befindlichen Eisens berechnen.

Dergleichen Niederschläge kommen bei Analysen cerhaltiger Mineralien sehr häufig vor. Sie enthalten aber meist mehr oder weniger Manganoxyduloxyd. Da ich keine Angabe darüber finden konnte, ob Manganoxydul durch Goldchlorid oxydirt wird oder nicht, so versuchte ich durch eine Lösung reinen schwefelsauren Manganoxy-

dules Gold aus einer Lösung von Natriumgoldchlorid zu reduciren.

Die gemischten Lösungen blieben in luftdicht verschlossenem Kolben über 14 Tage lang im Lichte stehen, ohne dass die geringste Goldausscheidung stattfand.

Mithin beeinträchtigt die Gegenwart von Mangan eben so wenig, als die von Cer die Bestimmung des Eisens durch Natriumgoldchlorid.

Versuch No. 2. Um zu ermitteln, ob Ceroxydul ebenso wie Eisenoxydul durch Titrirung mit übermangansaurem Kali bestimmt werden könnte, wurde eine Portion des Cersalzes in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung stark gekocht und dann in luftdicht geschlossenem Kolben zum Erkalten hingestellt.

Nach völliger Erkaltung wurde eine Lösung von übermangansaurem Kali eingetropft, diese wurde rasch entfärbt, und die Lösung nahm eine gelbe Farbe an. Nach einer kurzen Weile aber fand eine starke Chlorentwickelung statt, die Farbe der Lösung wurde bleicher.

Ein neuer Zusatz von Chamäleonlösung wurde entfärbt, und diese abwechselnde Reduction und Oxydation konnte ununterbrochen hervorgerufen werden, bis die in der Lösung befindliche freie Salzsäure gesättigt war; dann wirkte die Chamäleonlösung nicht weiter ein.

Hieraus geht hervor, dass Ceroxydul zwar durch Uebermangansäure höher oxydirt wird, dass das entstandene Ceroxydsalz (Cerchlorid) aber unter Einfluss der Zimmertemperatur unmittelbar nach der Oxydation sich wieder reducirt. Arbeitet man bei gewöhnlicher Temperatur, so wird also die Menge der entfärbten Chamäleonlösung abhängig von der Menge freier Säure in der Lösung, nicht von der Menge des gelösten Ceroxydules.

Margueritte's Methode kann mithin nicht auf die Titrirung von Cerlösungen ausgedehnt werden, wenn man die Bestimmmung bei gewöhnlicher Temperatur vornehmen will; vielleicht kann sie doch angewandt werden, wenn man mit eiskalten Lösungen arbeitet.

Dieser Versuch lehrt ferner, dass man Eisen nicht durch übermangansaures Kali neben in Lösung befindlichem

Cer bestimmen kann, wenigstens nicht, wenn man nach den gewöhnlichen Vorschriften verfährt.

Versuch No. 3. Es sollte geprüft werden, ob sich das Princip der Fuchs'schen Eisenprobe und der Fickentscher'schen Manganprobe auf das Cer anwenden lasse.

Abgewogene Mengen des Cersalzes wurden in saurem Wasser gelöst, durch die eiskalten (künstlich abgekühlten) Lösungen Chlor zur Sättigung geleitet. Dabei fand mitunter eine Ausfällung hellgelber gelatinöser Flocken statt; ich kann nicht bestimmen, ob mehr in Folge der Abkühlung oder der Chlordurchleitung.

Die Lösung wurde dann mit einer eiskalten Lösung von kaustischem Kali versetzt, bis sie stark alkalisch reagirte und aller Chlorgeruch verschwunden war. Es fiel dabei ein voluminöser, milchweisser (bei auffallendem Licht) bei durchfallendem Licht gelblicher Niederschlag. Gleichzeitig fand eine deutliche Entwickelung von Chlor statt, wiewohl während der Fällung die Lösung nicht aus der Umgebung von Eis entfernt wurde.

Der Niederschlag wurde abfiltrirt und mit eiskaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser kaum mehr alkalisch reagirte; er ist rein gelb gefärbt. Nun wurde der Niederschlag in einen von aussen abgekühlten Kolben zu einem darin befindlichen gewogenen Kupferstreif gebracht; das auf dem Filter Sitzende in eiskalter Salzsäure gelöst, die Lösung in den Kolben gebracht eben so wie das eiskalte Wasser, womit das Filter gewaschen worden war. Beim Lösen fand durchaus keine Gasentwickelung statt. Der im Kolben befindliche Niederschlag löste sich in der über das Filter gegossenen Salzsäure zu einer intensiv gelben Solution, welche sich jedoch in der Nähe des Kupfers entfärbte, während noch der Kolben mit Eis umgeben war. Durch Kohlensäure (entwickelt aus einigen in die Lösung geworfenen Stückchen Soda) wurde die Luft aus dem Kolben gedrängt, dieser dann luftdicht mit einem durchbohrten Kork geschlossen. Im Loch sitzt ein kurzes Glasrohr, an diesem ist ein kurzes Kautschukröhrchen befestigt, welches durch einen Glasstab nach Belieben geschlossen und geöffnet werden kann.

Die Lösung entfärbte sich bald ganz und gar ohne alle Gasentwickelung. Zum Kochen erwärmt, fand Gasentwickelung statt, wenn die Erwärmung rasch erfolgte, bei langsamer Temperatursteigerung aber nicht. Stets aber nahm die Lösung eine grünliche Färbung (Kupferoxyd) an. Nach einer Weile wurde das Glasrohr abgeschmolzen und das Kochen unterbrochen, nach dem Erkalten die Lösung mit Ammoniak gesättigt und vor Luftzutritt geschützt so lange stehen gelassen (mitunter umgeschüttelt), bis sie farblos war. Der gewaschene und rasch getrocknete Kupferstreifen wurde sodann gewogen. Er hatte stets an Gewicht abgenommen.

Bei Behandlung von 1,7972 Grm. Cersalz auf beschriebene Weise kamen 0,105 Grm. Kupfer in Lösung; bei Behandlung von 1,280 Grm. Cersalz 0,0635 Grm. Kupfer.

Es entsteht zunächst die Frage, mit welchen Oxydationsgraden des Ceriums wir hier zu thun haben. Sehen wir von den beim Durchleiten des Chlors durch die Salzlösungen gebildeten Flocken ab (diese sind vielleicht höhere Oxydationsgrade des Ceriums), so kann man nur annehmen, dass sich Ceroxyd bei der Behandlung mit Chlor bildete. Bei der Fällung mit Kali muss eine theilweise Reduction des Ceroxydes stattgefunden haben (es entwickelte sich Gas), und der Niederschlag kann nur als $CeO, Ce_2O_3 + aq.$ angesehen werden, denn beim Einleiten von Chlor in eine Alkalilösung, in welcher eine frische Cerfällung eingerührt ist, bildet sich dieselbe Oxydationsstufe. Durch die Behandlung mit Kupfer kann das Ceroxyduloxyd nur in Oxydul verwandelt worden sein.

Ferner ist fraglich, ob nicht auch das Didym mehrere Oxydationsgrade hat, von welchen die höheren durch Behandlung ihrer Lösungen mit Kupfer reducirt werden. Diess ist mehr als wahrscheinlich; so lange man diese Oxydationsgrade nicht näher kennt, muss man sie analog den bekannten Ceroxyden zusammengesetzt annehmen und ihnen entsprechende Eigenschaften beilegen. Der Kupferverlust giebt mithin Mittel an die Hand, gleichzeitig des in Lösung befindlichen Cers und Didyms Menge zu berechnen. Der dabei durch Verschiedenheit der Atomge-

wichte beider Metalle entstehende Fehler ist um so geringer, je weniger die Atomgewichte von einander abweichen.

Bei den obigen Versuchen kamen im Mittel pro 100 Cersalz 5,475 Kupfer in Lösung (als Oxydul). Dieses bindet 0,692 Sauerstoff, so viel nehmen 14,34 Ceroxydul (incl. Didymoxydul) auf, um in Oxyduloxyd verwandelt zu werden; dabei ist das Atomgewicht des Ceriums zu 590,8 angenommen.

Da Ceroxydlösungen schon beim Erwärmen reducirt werden, so war es interessant zu untersuchen, ob die Reduction durch Kochen vollständig oder eine nur theilweise sei. Es wurde auf hier beschriebene Weise der Cergehalt in abgewogenen Mengen des Salzes oxydirt, die Lösungen längere Zeit für sich, dann mit gewogenen Kupferstreifen gekocht.

Beim Einlegen der Kupferstreifen fand stets ein überaus heftiges Aufkochen statt, die Lösungen nahmen einen schwachen Stich in Rosenroth an (vielleicht nur Reflexion des Kupfers), wurden aber später farblos. Diese Entfärbung dürfte einer Farbencomplementation von roth und grün zuzuschreiben sein, da gelöstes Kupfer allein wohl eine grünliche Färbung veranlasst hätte. Stets wurde etwas Kupfer gelöst. Dessen Menge aber war veränderlich und variirte zwischen 1,56 p.C. und 3,03 p.C. vom Gewicht des angewandten Salzes.

Es ist denkbar, dass Didymoxyd (Di_2O_3) nicht vollständig durch bloses Kochen der Lösungen, wohl aber durch deren Kochung mit Kupfer reducirt wird.

Aus diesen Versuchen kann man folgende Methode ableiten, den Cer- und Eisengehalt in einem Niederschlag zu bestimmen, welcher ausserdem Yttererden und dergl., Thonerde, Beryllerde u. s. w. enthalten darf, aber frei von Mangan sein muss. Man bestimmt nach No. 1 den Eisengehalt durch Natriumgoldchlorid; entfernt aus der Lösung das Gold (durch im Ueberschuss zugesetztes Goldsalz hineingekommen) durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure, und behandelt nach Auskochen des Gases die Lösung nach No. 3. Vom Gewichte des gelösten Kupfers

bringt man soviel in Abrechnung, als auf Kosten des in Oxydul verwandelten Eisenoxydes zu Kupferoxydul oxydirt wurde; das übrige Kupfer wurde auf Kosten des Ceroxydes oxydirt; aus seinem Gewicht lässt sich das des Cers berechnen. Vom Didym gilt auch hier das oben Angeführte.

Versuch No. 4. Theils um den Gehalt des zu den Versuchen benutzten Cersalzes an Ceritoxyden zu ermitteln, theils um das Verhalten des salpetersauren Ceroxydes in erhöhter Temperatur zu studiren, wurden abgewogene Salzmengen in angesäuertem Wasser gelöst, die Lösung mit einer Mischung von kaustischem und kohlensauren Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, in Salpetersäure gelöst, von Neuem durch kohlensäurehaltiges Ammoniak gefällt und wohl gewaschen. Der eingetrocknete Niederschlag wurde in einen tarirten Platintiegel gebracht, und sammt der Filterasche in Salpetersäure gelöst. Die Lösung geschah unter Abscheidung einiger Kieselsäureflocken aus der Filterasche vollständig, starke Kohlensäureentwickelung fand dabei statt. Die Lösung wurde eingedampft, das Zurückbleibende bei allmählich gesteigerter Temperatur, endlich in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht. Dazwischen fanden häufige Wägungen statt, namentlich vor jeder Veränderung der Glühtemperatur*).

*) Bei oft erneuerten Versuchen sowohl mit diesem Cersalz als auch mit anderen cerhaltigen Stoffen habe ich beobachtet, dass Ceroxydul völlig durch kaustisches Ammoniak gefällt wird, dass sich die Fällung theilweise in Ammoniaksalzlösungen löst, gänzlich in einer gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammoniak. Verdünnte Lösungen dieses Salzes nehmen dagegen nichts von der Fällung auf. Die Löslichkeit des frischgefällten Ceroxydulhydrates in Ammoniaksalzen ist geringer als die des Manganoxydulhydrates, am wenigsten wirkt salpetersaures Ammoniak. Das Lanthanoxyd dagegen wird höchst unvollständig durch kaustisches Ammoniak gefällt. Die gemischte Flüssigkeit überzieht sich mit einer Haut, welche bald zu Boden fällt, und durch eine neue ersetzt wird — ebenso wie diess bei Kalklösungen geschieht. Nach einigen Tagen ist fast alles Lanthanoxyd gefällt; das Filtrat wird aber immer noch durch oxalsaures Ammoniak getrübt.

Die von überschüssiger Salpetersäure befreiten Lösungen sind intensiv gelb gefärbt, in höheren Schichten aber fast roth, ähnlich Eisenchloridlösung. Bei einer, 100° wenig übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht, bleibt eine gesprungene rothe harzartige Salzmasse zurück, mit citrongelben Kanten. Etwas stärker erhitzt, schwillt das Salz auf zu einem gelben Schwamm mit schmutzig weissen Flecken und Kanten. Beim Glühen geht die gelbe Farbe in Grau, dann in Lachsroth über, durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoff wird die gelbe Farbe wieder hervorgerufen.

Zwei angestellte Versuche gaben folgende Resultate:

1) 0,8165 Grm. Cersalz wurde abgewogen und nach Vorgehendem behandelt.

Die salpetersauren Salze der darin befindlichen Cerit-

Kocht man eine mit kaustischem Ammoniak versetzte Lanthanlösung, so wird die fast völlige Ausfällung des Lanthans beschleunigt. Bedient man sich einer Mischung von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak zum Fällen, so wird das Lanthanoxyd sofort und fast gänzlich niedergeschlagen. In doppelt kohlensaurem Ammoniak löst sich der Niederschlag grössten Theiles; durch längeres Kochen aber wird das Gelöste wieder ausgefällt, wenn auch nicht absolut. Das beste Fällungsmittel für Lanthanoxyd ist oxalsaures Ammoniak in verdünnter Lösung. Wird Lanthanoxyd gemeinschaftlich mit anderen Oxyden von der Zusammensetzung R_2O_3 gefällt, so geschieht die Fällung durch kaustisches Ammoniak vollständiger, kleinere Mengen können sogar völlig niedergeschlagen werden. Im Allgemeinen bleibt eine beträchtliche Menge in Lösung, und beabsichtigt man Eisenoxyd und dergleichen durch Fällung mit Ammoniak von Kalk zu trennen, so erhält man (wenn die Lösung Lanthan enthielt), meist durch Lanthanoxyd verunreinigte Kalkerde, so bald diese durch oxalsaures Ammoniak gefällt wird.

Wäscht man eine Fällung der Ceritoxyde mit reinem Wasser, so läuft das Waschwasser unklar durchs Filter, sobald alles Alkali aus dem Niederschlag ausgezogen ist. Ein Zusatz von wenig Ammoniak oder Ammoniaksalzlösung zum Waschwasser hindert es, trübe durchs Filter zu gehen.

Ebenso verhalten sich basische Ceritoxydsalze, wenn sie von saurer Lösung filtrirt werden. Ein wenig freie Säure zum Waschwasser gesetzt, oder ein wenig Ammoniaksalzlösung hindert das Mitfolgen von Niederschlag mit dem Waschwasser.

oxyde wiegen nach Abdunstung der Lösung und längerem Trocknen der Salzmasse bei 110° 0,6630 Grm. (a)

Nach Glühung bei ganz gelinder Temperatur (der das Salz enthaltende Platintiegel steht in einem Porcellantiegel, welcher zum beginnenden Glühen erhitzt wird) wobei starke Entwickelung von salpetriger Säure stattfindet, hat die Salzmasse eine zwischen Ockergelb und Lachsroth liegende Farbe angenommen. Sie wiegt nun 0,3715 Grm.

Durch geringe Temperatursteigerung wurde neue Entwickelung von salpetriger Säure hervorgerufen; die Farbe wurde grau, das Gewicht 0,3610 Grm. (b)

Die Temperatur wurde abermals gesteigert, von Neuem entwickelte sich salpetrige Säure aber in geringer Menge; Aussehen unverändert 0,3600 Grm. (b')

Nun wurde der Platintiegel über freier Flamme geglüht; der Inhalt kam aber nicht zum sichtlichen Erglühen. Eine schwache Entwickelung von salpetriger Säure fand statt, die Farbe wurde grauroth, Gewicht 0,3575 Grm. (c)

Bei längerem Glühen unter nur wenig gesteigerter Temperatur veränderte sich das Aussehen nicht, keine Entwickelung von NO_2 fand statt, Gewicht 0,3580 Grm. (c')

Durch starke Rothglühhitze wird keine Entwickelung von salpetriger Säure hervorgerufen; bei unverändertem Aussehen ist das Gewicht 0,3540 Grm. (d)

Nach erneuerter Glühung bei unveränderter Temperatur 0,3537 Grm. (d')

Darauf wurde heftig über der Gebläselampe geglüht; die Farbe wurde in Lachsroth verändert, das Gewicht in 0,3470 Grm.

Nach erneuerter Glühung 0,3455 „ (e)
Desgleichen 0,3452 „ (e')

Auf dieselbe Weise, welche man bei Analysen anwendet, um die Oxyde von Mangan und Uran in Oxydul zu verwandeln, wurde nun die Oxydmischung in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht. Dabei nahm sie eine reingelbe Farbe an; ihr Gewicht betrug nach erneuerten Glühungen 0,3225 Grm.

0,3215 „ (f)
0,3212 „ (f')

Concentrirte Salpetersäure wirkt äusserst heftig und unter starker Entwickelung von salpetriger Säure auf die erkaltete Masse, welche dabei schmutzig lachsroth wird. Sie löst sich dann fast völlig beim Digeriren mit verdünnter Salpetersäure. Beim Abdunsten der Lösung fiel ein schweres gelbes Pulver aus.

Vergleicht man die vorstehenden Ziffern, so fällt sofort auf, dass die Gewichtsverminderung unter dem Glühen sprungweise erfolgte, sowie dass nach einem jeden solchen Sprung ein bei wenig erhöhter Temperatur stationäres Gewicht eintrat. Die für stationär angesehenen Gewichte sind oben mit gleichen Buchstaben bezeichnet. Von ihnen haben die ein grösseres Interesse, welche nach völliger Austreibung der Salpetersäure erhalten wurden, denn sie drücken ungleiche Oxydationsgrade des Cers (und Didyms) aus, und die Unterschiede zwischen ihnen bezeichnen die Sauerstoffmengen, welche diese verschiedenen Oxyde aufnehmen oder abgeben, um ineinander überzugehen. Die Metallmenge bleibt natürlich immer dieselbe in den verschiedenen Oxyden. Das Lanthanoxyd als einatomige Basis, bleibt beim Glühen unverändert, influirt also nicht auf die Gewichtsänderungen, sobald alle Salpetersäure ausgetrieben ist; mithin auch nicht auf nachstehende Rechnung.

Das Mittel zwischen c und c' ist 0,3577 Grm.
" " " d " d' " 0,3538 "
" " " e " e' " 0,3453 "
" " " f " f' " 0,3213 "

Die Differenz (Sauerstoffverlust) zwischen c und d beträgt 0,0039 Grm. oder 0,48 p.C. vom Salzgewicht.

Die Differenz (Sauerstoffverlust) zwischen d und e beträgt 0,0085 Grm. oder 1,04 p.C. vom Salzgewicht.

Die Differenz (Sauerstoffverlust) zwischen e und f beträgt 0,0240 Grm. oder 2,94 p.C. vom Salzgewicht.

Das Verhältniss zwischen letzteren Ziffern ist nahezu 1 : 2 : 6.

Das Gewicht der im Cersalz enthaltenen Ceritoxyde beträgt (nach deren Glühen im Wasserstoff) 39,34 p.C. Cer (und Didym) ist darin als Oxydul enthalten. Wird 590,8

als Atomgewicht des Cerium angenommen, so würde das Cersalz 0,503 Grm. oder circa 51 p.C. *Ceroxydul* enthalten müssen, wenn die Oxydmischung das Cer als Oxyduloxyd nach dem Glühen über der Gebläselampe enthielte, oder 0,336 Grm. (circa 41 p.C.) *Ceroxydul*, wenn sich das Cer als Oxyd darin befände. Beide Annahmen sind also unstatthaft, da ja das Gewicht der Ceroxyde zusammengenommen nur 39,34 p.C. beträgt. Nimmt man dagegen an, dass die Oxydmischung vor dem Glühen in Wasserstoff das Cer (und Didym) als RO_2 enthielt, so entspricht der Sauerstoffmenge 0,024 Grm., welche das Superoxyd verlor, als es in Oxydul überging, 0,167 Grm. Ceroxydul (20,45 p.C. vom Salzgewicht), welche Ziffer möglich und wahrscheinlich ist. In diesem Fall würde sich das Cer (und Didym) in f als RO, in e als RO_2, in d als R_2O_7, in c als R_2O_5 befinden. Diese Oxydationsreihe hat keine Analogie für sich; auch ist es zweifelhaft, ob so sauerstoffreiche Oxyde unter Glühhitze bestehen können. Mit Zugrundelegung des sub No. 3 gefundenen Cer- (und Didym)oxydulgehaltes des Cersalzes oder 14,34 p.C., würde diese Oxydulmenge durch Aufnahme von 2,94 Sauerstoff in R_3O_4 übergehen, und dann wäre der Ausdruck für die Oxydationsstufe des Cers (und Didyms) in f: RO, in e: R_2O_7, in d: RO_3, in c: R_3O_{10}.

Am nächsten liegt die Voraussetzung, dass beim Glühen des salpetersauren Salzes Ceroxyduloxyd gebildet werde. Dann enspräche f: RO, e: $R_2O_4 = R_2O_3 + RO$, d: $R_9O_{13} = 4R_2O_3 + RO$, c: R_2O_3. Dieser Voraussetzung kann aber nur genügt werden, wenn ein viel niedrigeres Atomgewicht als 590,8 für das Cer angenommen wird.

2) 1,855 Grm. des Cersalzes wurden gelöst, und aus der Lösung die Ceroxyde gefällt, der Niederschlag aber in Salpetersäure gelöst, und auch im übrigen nach obiger Beschreibung behandelt.

Das bei höherer Temperatur getrocknete salpetersaure Salz wog 1,4842 Grm.
Es ist schwammig, gelb, mit weissen Flecken und Kanten.

Bei gelinder Erhitzung schwillt es auf, entwickelt viel

salpetrige Säure, wird grau mit strohgelben Kanten. Gewicht 1,1110 Grm.

Gelinde geglüht, entwickelt sich von neuem salpetrige Säure, die Farbe wird grauroth, das Gewicht 0,7907 Grm.

Stärker geglüht, bleibt das Aeussere unverändert; wenig salpetrige Säure wird entwickelt, das Gewicht verändert in 0,7762 Grm.

Schwach aber über freier Flamme geglüht, entwickelt sich kaum noch salpetrige Säure; Farbe hell lachsroth, Gewicht 0,7610 Grm. (c)

Bei nun vorgenommener starker Glühung entwickelt sich keine salpetrige Säure mehr, Aussehen unverändert, Gewicht 0,7415 Grm. (d)

Nach erneuerter Glühung bei ungeänderter Temperatur ist die Oxydmischung lachsroth gefärbt, ohne Stich in Gelb; das Gewicht 0,7420 Grm. (d')

Durch Glühung über der Gebläselampe wurde das Aussehen nicht verändert, das Gewicht in 0,7352 Grm.

Nach erneuertem Glühen 0,7337 Grm. (e)

Desgleichen 0,7327 Grm. (e')

Desgleichen 0,7332 Grm. (e")

In Wasserstoffgas geglüht 0,7315 Grm. (f)

Desgleichen 0,7310 Grm. (f')

Die Farbe citronengelb mit weissen Flecken. Die Oxyde lösten sich nur unvollständig und unter schwacher Chlorentwickelung in Salzsäure, ein bräunlicher Rückstand bleibt ungelöst. Mithin geschah die Reduction durch Wasserstoff nicht vollständig; die grössere behandelte Masse, vielleicht auch geringer Feuchtigkeitsgehalt des Wasserstoffes, dürften völlige Reduction gehemmt haben.

Unter den vorstehenden Ziffern können folgende als stationär angesehen werden:

f = 0,7310 (?)

e = 0,7332 (Mittel aus e und e').

d = 0,7417 (Mittel aus d, d' und d").

c = 0,7610 (Mittel aus c und c').

Die Unterschiede zwischen ihnen sind:

zwischen c u. d = 0,0193 Grm. = 1,04 p.C. vom Salzgew.
„ d u. e = 0,0085 „ = 0,45 p.C. „ „
„ e u. f = 0,0022 „ = 0,12 p.C. „ „

Verglichen mit den beim ersten Versuch erhaltenen, ergiebt sich, das bei beiden Versuchen zwischen c und e derselbe Sauerstoffverlust stattfand, wiewohl die Summanden, welche den Unterschied zusammensetzen, in umgekehrter Ordnung auf einander folgen. Allenfalls kann man aus dieser summarischen Uebereinstimmung schliessen, dass man einen constant zusammengesetzten Oxydationsgrad des Cers erhält, wenn das salpetersaure Salz stark und anhaltend geglüht wird. Nach dem ersten Versuch, bei welchem die Reduction durch Wasserstoff wohl gelang, dürfen wir diesen Oxydationsgrad als RO_2 oder R_2O_7 betrachten.

Durch Combination der sub No. 1, 3 und 4 erhaltenen Resultate kann folgende Methode zusammengestellt werden, um auf indirecte Weise den Gehalt eines Niederschlages oder dergleichen an Eisen, Mangan, Cer (und Didym) zu bestimmen, neben Yttererde, Erbinerde, Terbinerde, Lanthanoxyd und anderen einatomigen Oxyden, deren salpetersaure Salze leicht durch Glühung zersetzt werden, und deren Lösungen gegen Goldlösungen und met. Kupfer indifferent sind.

Die in derartigen Niederschlägen häufigst vorkommende Thonerde und Beryllerde entfernt man am besten vorher, da diese Erden nach dem Glühen so schwer löslich in Säuren sind.

Der gewaschene Niederschlag wird noch feucht in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft (in einem tarirten Platintiegel), die Salzmasse erst gelinde, dann stark geglüht, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Neben den übrigen Oxyden enthält die geglühte Masse alles Eisen als Fe_2O_3, das Mangan als Mn_3O_4, das Cer (und Didym) als CeO_2 oder vielleicht Ce_3O_7. Das Gewicht der Oxyde sei = A.

Die Masse wird nun in Wasserstoff geglüht, bis sie nicht mehr ihr Gewicht ändert; sie enthält darauf das Ei-

sen als Metall, das Mangan und Cer als Oxydule. Die übrigen Oxyde verbleiben unverändert. Gewicht sei = B.

Man löst in Salzsäure, behandelt die Lösung mit Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure wie bei Versuch No. 1 angeführt wurde, und setzt, nach dem Austreiben des reducirenden Gases, eine Lösung von Natriumgoldchlorid zu. Die durch das Eisenchlorür ausgefällte Goldmenge sei = C.

Durch Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure (nicht Oxalsäure oder oxalsaure Salze) entfernt man aus der Lösung das im Ueberschuss zugesetzte Gold, treibt nach dem Filtriren der Goldfällung das Gas durch Kochen aus, und behandelt die Lösung nach No. 3. Das in die Lösung als Oxydul gekommene Kupfer wurde auf Kosten von Eisenoxyd, Manganoxyd, Ceroxyduloxyd, welche alle in Oxydule reducirt wurden, oxydirt. Der Kupferverlust sei = D.

Bezeichnet nun v das Gewicht von CeO_2 (oder Ce_2O_7) in der geglühten Oxydmischung,
„ „ x das Gewicht von Fe_2O_3 in der geglühten Oxydmischung,
„ „ y „ „ von Mn_3O_4 in der geglühten Oxydmischung,
„ „ z „ „ von den übrigen Oxyden in der geglühten Oxydmischung,

so kann man diese Werthe aus folgenden 4 Gleichungen berechnen:

1) $A - B = v \cdot \frac{O}{CeO_2} + x \cdot \frac{O_3}{Fe_2O_3} + y \cdot \frac{O}{Mn_3O_4}$; resp.

(1) $A - B = v \cdot \frac{O_4}{Ce_2O_7} + x \cdot \frac{O_3}{Fe_2O_3} + y \cdot \frac{O}{Mn_3O_4}$; wenn man Ce_2O_7 annimmt.

2) $x = \frac{2Fe_2O_3}{2Au} + Cu.$

3) $D = \left(\frac{v}{Ce_2O_4} + \frac{x}{Fe_2O_3} + \frac{y}{Mn_3O_3}\right) 2Cu.$

4) $z = A - (v + x + y).$

Versuch No. 5. Um Lanthanoxyd vom Cer- und Didymoxyduloxyd abzuscheiden, wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die aus der Lösung einer abgewogenen Menge des Cersalzes gefällten und gewaschenen Ceritoxyde wurden noch feucht in einem Platintiegel in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Syrupsconsistenz verdunstet, dann mit einer ganz gesättigten Lösung von chlorsaurem Kali vermischt, und in die Mischung ein dem angewandten chlorsauren Kali gleiches Gewicht kaustisches Kali eingerührt. Beim Zusatz der chlorsauren Kalilösung wurde ein schweres gelbes Pulver ausgefällt; durch das kaustische Kali alles Ceritoxyd niedergeschlagen, und ganz innig mit dem Kali und chlorsauren Kali vermengt. Die breiartige Masse wurde bei ganz gelinder Wärme unter ununterbrochenem Umrühren mit einem Platinspatel getrocknet, dann ganz gelinde geglüht, (so dass das chlorsaure Kali doch völlig zersetzt werden konnte) bis keine Gasentwickelung mehr statt fand. Die vor dem Glühen schmutziggelbe Salzmasse hat nachher eine chocoladenbraune Farbe, sie ist porös. Nach dem Erkalten mit kaltem Wasser behandelt, löste sie sich theilweise unter Gasentwickelung (letztere könnte doch möglicherweise von aus den Poren entwichener Luft hergerührt haben), ein lachsrother Rückstand bleibt ungelöst. Die anfangs gelbliche Lösung wurde binnen kurzem wasserklar, dabei fiel ein gelbes Pulver zu Boden. Sie wurde *völlig klar* decantirt, und mit einzelnen Parthieen derselben folgende Versuche angestellt:

Längere Zeit gekocht, liess sie eine geringe Menge eines gelblichweissen schweren Pulvers fallen, nach dessen Abscheidung reagirte die Lösung alkalisch, enthielt Kohlensäure, aber keine Spur Ceritoxyd. Der Niederschlag gab alle Reactionen des Ceroxyduloxydes.

Bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen, schied sich ein dem vorigen gleiches Pulver aus; die Lösung war darauf frei von Ceritoxyden und enthielt Kohlensäure.

Neutralisirt und gelinde erwärmt, stellten sich dieselben Erscheinungen ein*); Kohlensäure nahm die Lösung aber selbstverständlicher Weise nicht auf.

*) Das zum Schmelzen angewandte Kali muss *völlig* frei von Kieselsäure und Thonerde sein, ausserdem können geringe, in die

Mit Alkohol gekocht, wurde gleichfalls das weissgelbe Pulver ausgefällt.

Die verschiedenen Niederschläge wurden auf einem kleinen Filter gesammelt, geglüht, gewogen, dann mit dem anfänglich erhaltenen Rückstand vereinigt. Dieser wurde gut mit Wasser ausgekocht, filtrirt und gewaschen. Die Waschwässer sind alkalihaltig, aber frei von Ceritoxyden. Nach dem Trocknen im Luftbad bei 150° C. wurde der Rückstand mit sehr verdünnter Salpetersäure digerirt, wobei er aufschwoll, auch eine höchst geringe Menge nach Chlor riechenden Gases abgab. Nach dem Trocknen ist der Rückstand gesprungen, doch die einzelnen Stücke wenig zusammenhängend, und aus einem Pulver zusammengeballt. Farbe lichtroth.

Die Salpetersäure wurde mit etwa zehnmal so viel Wasser verdünnt; die Digestionstemperatur war 30—40° C. Nach eintägiger Digestion wurde das Klare der Lösung abgegossen, das Ungelöste, dessen Farbe dunkler war, und dessen Volum sich beträchtlich verringert hatte, aber von Neuem mit verdünnter Salpetersäure digerirt. Die gesammte erhaltene Lösung wurde nun sammt Waschwasser eingedampft; concentrirt hat sie eine gelbliche Farbe. Die darin durch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak erzeugte Fällung wurde gewaschen (mit ammoniakhaltigem Wasser), in Salpetersäure gelöst, von Neuem gefällt und gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Nach dem Glühen ist die Farbe schmutzigweiss.

Das nicht in Salpetersäure Gelöste wurde bei 150° C. getrocknet. Es glich dann einer eingetrockneten Eisenoxydfällung, konnte aber leicht zu Pulver gerieben werden. Es wurde bei allmählich gesteigerter Temperatur, zuletzt in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, und vor jeder Temperaturänderung gewogen. Die Farbe nach dem Glühen in Wasserstoff ist eine fleckige Mischung von Gelb und Grün.

---

alkalische Lösung gekommene Mengen davon, zu ganz falschen Schlüssen verleiten.

Auf beschriebene Weise wurde aus den Ceritoxyden nach 0,8165 Grm. Cersalz, welche 0,3213 Grm. wogen, (siehe No. 4), 0,1985 Grm. Lanthanoxyd, oder 24,31 p.C. vom Salzgewicht, durch verdünnte Salpetersäure ausgezogen.

Die in Salpetersäure nicht gelösten Oxyde des Cers und Didyms wogen bei 150° C. getrocknet 0,1286 Grm. (a)

Durch erst gelinde, dann heftigere Glühung über einfacher Lampe wird das Gewicht nur wenig verändert. Es schwankt zwischen 0,1283 Grm. und 0,1293 Grm; beträgt aber im Mittel 0,1287 Grm. (a')

Nach dem Glühen über der Gebläselampe 0,1267 Grm. (b)

Nach dem Glühen in Wasserstoff 0,1237 Grm. (c)

Letztere Ziffer drückt den Gehalt des Cersalzes an Cer- und Didymoxydul aus. Ihr entspricht 15,15 p.C., welche Zahl mit 0,81 von der sub No. 3 gefundenen abweicht. Der Unterschied dürfte in nur unvollständiger Reduction durch Wasserstoff begründet sein.

Nach No. 3 nahm das gelöste Kupfer 0,69 p.C. (vom Salzgewicht) Sauerstoff auf, als das Ceroxyduloxyd zu Oxydul reducirt wurde. Der Unterschied zwischen a und c beträgt hier 0,095 Grm. oder 0,61 p.C. Diese Sauerstoffmenge (wegen unvollständiger Reduction durch Wasserstoff etwas zu klein) kommt der obigen so nahe, dass man berechtigt ist, den nach vorstehend beschriebener Weise erhaltenen Oxydationsgrad des Cers (und Didyms) als R_2O_4 anzusehen, insofern durchs Glühen in Wasserstoff RO erzeugt wurde.

Das Interessanteste bei diesem Versuche ist der Fingerzeig auf die Existenz von Cersäuren, welchen er enthält. Ich erinnere hierbei an die chocoladenbraune Farbe der geschmolzenen Salzmasse, an die anfangs gelbliche Färbung der alkalischen Lösung, welche unter Abscheidung eines gelben Pulvers wasserklar wurde, namentlich aber an den Cergehalt der wasserklaren alkalischen Auflösung. Dieser ist nur durch die Annahme zu erklären, dass diese Lösung ein Salz mit Cer als Säureradical enthielt, sofern alle übereinstimmenden Angaben, dass die

Ceroxyde in kaustischem Alkali unlöslich seien, richtig sind. Der Versuch deutet die Existenz von mindestens 2 Säuren des Cers an; das Alkalisalz der einen von ihnen wird durch Lösen in Wasser zersetzt, wobei sich die andere Säure bildet, deren Kalisalz sich in Wasser farblos löst.

Die bei Versuch No. 4 gefundenen höheren Oxydationsgrade des Cers entsprechen theilweise vielleicht den Säuren.

Versuch No. 6. Man kann die Mangansäuren leicht so zersetzen, dass alles Mangan als Mangansuperoxydhydrat erhalten wird. Dieses löst sich völlig in verdünnter Salpetersäure, wenn es längere Zeit damit digerirt wird. Trocknet man aber das Hydrat bei etwa 160°, so wird alles Wasser ausgetrieben, und dann ist das Superoxyd fast absolut unlöslich in Salpetersäure. Ich versuchte, inwiefern diess Verhalten sich anwenden lasse, um Mangan und Cer (incl. Didym) von Lanthan zu trennen, da das Lanthanoxyd sich leicht in verdünnter Salpetersäure löst, das Ceroxyduloxyd aber nicht, und da man durch dieselbe Behandlung Ceroxyduloxyd und Mangansuperoxyd darstellen kann (siehe No. 5).

Es wurde eine abgewogene Menge des Cersalzes und eine solche von reinem schwefelsauren Manganoxydul in demselben Gefäss gelöst, die Lösung mit Kalilösung gefällt, der Niederschlag gewaschen, noch feucht in einem Platintiegel in Salpetersäure gelöst, und zur eingeengten Lösung chlorsaures Kali und kaustisches Kali gefügt (siehe No. 5). Das Ganze wurde getrocknet, dann schwach geglüht, bis keine Gasentwickelung mehr statt fand. Die erkaltete Salzmasse wurde mit Wasser ausgekocht, und durch einen zur Lösung gesetzten Tropfen Salpetersäure die Veränderung der Mangansäure in Uebermangansäure hervorgerufen. Die vom Ungelösten klar abgegossene Lösung wurde neutralisirt und gekocht, das ausgefällte Mangansuperoxydhydrat (incl. $Ce_2O_4 + aq$) abfiltrirt, getrocknet, stark geglüht und gewogen. Der über dem Ungelösten sitzende unbedeutende Theil der Lösung wurde eingetrocknet, dann der gesammte Rückstand sammt Becher

einer Temperatur von etwa 200° längere Zeit ausgesetzt. Dann wurde derselbe mit ganz verdünnter Salpetersäure wiederholt digerirt, und endlich mit saurem Wasser wohl ausgewaschen. Die eingeengte Lösung hat eine gelbe Färbung; die darin enthaltenen Oxyde wurden durch kohlensäurehaltiges Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, in Salpetersäure gelöst, und von Neuem mit Ammoniak und oxalsaurem Ammoniak gefällt, getrocknet, heftig geglüht und gewogen. Geglüht sind die Oxyde schmutzig gelblichgrau. Neben Lanthanoxyd enthalten sie Ceroxyduloxyd und Spuren von Mangan.

Das in Salpetersäure Ungelöste wurde filtrirt, getrocknet, heftig geglüht und gewogen.

Es kam zur Anwendung: Cersalz 0,4945 Grm. mit 0,1945 Grm. Ceritoxyden.

Schwefelsaures Manganoxydul 0,4355 Grm. mit 0,2050 Grm. Manganoxydul.

Erhalten wurde:

1) 0,1962 Grm. Lanthanoxyd u. s. w. aus der salpetersauren Lösung.

2) 0,0670 Grm. Manganoxyduloxyd, aus durch Kochung gefälltem $MnO_2 + aq$.

3) 0,1510 Grm. Manganoxyduloxyd, aus in NO_5 ungelöstem MnO_2.

In 2 und 3 kann Cer deutlich nachgewiesen werden, aber doch nur Spuren davon; der Cergehalt in 2. bekräftigt das sub No. 5 Angeführte. Rechnet man 2 und 3 als reines Mn_3O_4, so entspricht dem 0,2028 Grm. Manganoxydul.

Es scheint aus diesem Versuche hervorzugehen, dass das Ceroxyduloxyd (sammt Di_3O_4) dem Lanthanoxyd in die Lösung folgt, wenn die Mischung der Oxyde MnO_2 enthält, dass letzteres aber in verdünnter Salpetersäure ungelöst und fast rein zurückbleibt. Diess Resultat widerspricht der Voraussetzung, welche den Versuch veranlasste, ist aber um so erfreulicher, da es ein Mittel in die Hand giebt, mit leichter Mühe Mangan von den Céritoxyden (allen zusammen) zu trennen.

Ich habe noch nicht versuchen können, ob man statt der hier angewandten Methode, das Mangansuperoxyd nicht auch in diesem Fall nach Deville's Vorschrift aus dem salpetersauren Salz erzeugen kann, um es von dem salpetersauren Ceritoxyd zu trennen.

Der bei der Behandlung mit Salpetersäure gebliebene Rückstand wurde nach der Wägung in Salzsäure gelöst, die Lösung völlig so behandelt, wie in No. 3 für das Ceroxyduloxyd angeführt wurde. Beim Neutralisiren der mit Chlor gesättigten Lösung durch Kalilösung fand eine starke Gasentwickelung statt, und eine fast schwarze Fällung zeigte sich. Diese (ohne Zweifel Manganoxydhydrat) wurde in Gegenwart von Kupfer in eiskalter Salzsäure gelöst. Die Auflösung erfolgte langsam; sie war braun, wurde aber in der nächsten Umgebung des Kupfers bald farblos. Sammt dem Kupfer wurde sie (nach völliger Entfärbung) eine Zeit lang gekocht, darauf das Kupfer gewaschen, getrocknet und gewogen. Kupferverlust 0,1177 Grm. entsprechend 0,1400 Grm. Manganoxyduloxyd.

Will man bei Analysen das durch diesen Versuch festgesetzte Verhalten von MnO_2, Ce_3O_4 und LaO gegen verdünnte Salpetersäure zur Trennung dieser Oxyde benutzen, und hat man z. B. mit einem Niederschlag zu thun, welcher Thonerde, Beryllerde, Yttererden, Ceritoxyd, Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd und vielleicht Spuren von Kalk enthält, so erscheint es am besten, zunächst Thonerde und Beryllerde zu entfernen, darauf das Eisenoxyd, die übrigen Oxyde aber so weit möglich in Salpetersäure zu lösen, und mit der Lösung nach No. 6 zu verfahren, um das Mangan als MnO_2 abzuscheiden. Die, alles Cer, Didym, Lanthan enthaltende salpetersaure Lösung wird dann unter öfters erneuertem Zusatz von Salzsäure eingedampft, bis die Salpetersäure zerstört ist, oder auch sofort nach No. 3 behandelt, und der Cer- (und Didym-)gehalt aus der Menge des gelösten Kupfers berechnet. Fällt man sodann das gelöste Kupfer durch Schwefelwasserstoff, so kann die Lösung immer noch zu weiteren Versuchen benutzt werden.

Es erscheint wahrscheinlich, dass man das in einem solchen Niederschlag enthaltene Eisen durch zweckmässiges Operiren als Chlorid vollständig wird verflüchtigen können; die Chlorüre und Chloride der übrigen Metalle sind bei der zur Verflüchtigung des Eisenchlorides nöthigen Temperatur nicht flüchtig.

Bei der Analyse eines zu den Orthiten gehörenden (wahrscheinlich neuen) Minerales, das ich 1857 in Smaland auffand, entfernte ich das Eisen durch Digeriren des Niederschlages mit Oxalsäure. Die oxalsaure Lösung wurde eingedampft, der Rückstand geglüht, bis alles Verbrennliche entfernt war, dann in verdünnter Salzsäure gelöst (wobei ein wenig Ceroxyduloxyd ungelöst blieb), aus der Lösung das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt, und dann aus dem Filtrat ein wenig Mangan durch Kali. Letzterer Niederschlag, das beim Digeriren mit Salzsäure, so wie das bei der Behandlung des ursprünglichen Niederschlages mit Oxalsäure ungelöst Gebliebene wurde gemeinschaftlich nach No. 6 resp. No. 3 behandelt. Zur Entfernung der Thonerde und Beryllerde wendete ich Scheerer-Richter's Methode, Thonerde von Eisenoxyd und dergleichen zu trennen, an. Bekanntlich besteht diese Methode in Schmelzung der Substanz mit kohlensaurem Natron, und Auslaugen des löslichen Natronaluminates mit Wasser.

Ich habe gefunden, dass sich diese Methode mit dem besten Erfolg auf Beryllerde anwenden lässt.

Der geglühte Niederschlag wird mit mindestens viermal so viel entwässertem kohlensauren Natron bei der heftigsten Hitze, die man mit einer Lampe hervorbringen kann, in bedecktem Platintiegel geschmolzen. Bei den Versuchen kam eine Gasgebläselampe ohne Plattner's Spinne zur Anwendung. Das Schmelzen wird fortgesetzt, bis durchaus keine Gasblasen mehr der ruhig und dünnfliessenden Alkalischlacke entsteigen. Dann ist alle Beryllerde (und etwa vorhandene Thonerde) mit Natron zu in Wasser löslichem Beryllat (resp. Aluminat) vereinigt. Ist der geschmolzene Niederschlag cerhaltig, so passirt es

oft, dass Theile des auf dem Tiegelboden liegenden weissglühenden Niederschlages senkrecht emporsteigen, und auf der Oberfläche des dünnflüssigen kohlensauren Natrons in einem Stern auseinander fahren.

Die erkaltete Masse muss man mit sehr wenig kochendem Wasser, oder mit vielem aber kaltem Wasser ausziehen. Durch ein Paar Tropfen Alkohol reducirt man während des Auflösens die beim Schmelzen gebildete Mangansäure; ein Zusatz von ein wenig kaustischem Kali zum Lösungswasser, absorbirt aus der Luft zutretende Kohlensäure, welche ausserdem einen Theil der gelösten Beryllerde oder Thonerde fällen würde. Immerhin ist rasches Arbeiten anzurathen. Das in Wasser ungelöste (Eisenoxyd, Manganoxyde, Yttererden, Ceritoxyd, vielleicht Spuren von Kalk u. s. w.) wird auf einem Filter gesammelt, und wohl gewaschen, um zur Scheidung der verschiedenen Oxyde zu dienen. In der alkalischen Lösung werden Beryllerde und Thonerde auf gewöhnliche Weise geschieden.

Es ist anzurathen, die geschmolzene Masse, anstatt sie mit vielem kalten Wasser zu behandeln, mit möglichst wenig Wasser zu kochen, da dann die kleinen Mengen von $Ce_2O_4 + aq$, welche nach No. 5 in die Lösung gerathen sein könnten, gefällt werden. Kocht man dagegen mit vielem Wasser, so wird auch Beryllerde ausgefällt, und man muss die Schmelzung mit kohlensaurem Natron von Neuem vornehmen

XLII.

Das Aequivalent des Cadmiums.

Von

E. Lenssen.

Vor einigen Jahren mit der Untersuchung des oxalsauren Cadmiumoxyds beschäftigt*), lenkten die Eigenschaften dieses Salzes mich darauf hin, dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung des Cadmium-Metalls in Anwendung zu bringen. Erst vor Kurzem fand ich jedoch, die zu einer solchen Arbeit erforderliche Musse.

Das oxalsaure Cadmiumoxyd ist ein Salz, was mit wenig Schwierigkeiten im reinen Zustande dargestellt werden kann, was fernerhin durch Trocknen bei 150° sein Wasser leicht und vollständig verliert, alsdann die Formel CdO, C_2O_3 besitzt; in welcher Verbindung schon die Ermittelung des Cadmiumoxydgehaltes genügt, um mit Schärfe das Atomgewicht des Metalls davon abzuleiten

Eine Lösung von, durch wiederholtes Umkrystallisiren, gereinigtem Chlorcadmium, wurde mit einer Lösung von vollkommen reiner Oxalsäure im Ueberschuss versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, aufs sorgfältigste ausgewaschen, und sodann an der Luft, zuletzt bei 150° C. andauernd getrocknet. Ich habe mich überzeugt, dass nicht die geringste Spur Wasser in dem bei 150° getrockneten Cadmiumoxalat enthalten ist.

Die Bestimmung des Cadmiumoxyds in diesem Salz, geschah nach folgendem Verfahren. Eine abgewogene Probe wurde im Porcellantiegel gelinde erhitzt, bis am Rande des Tiegels das Salz anfing sich schwach braun zu färben, sodann wurde der Deckel des Tiegel aufgelegt und die Gasflamme entfernt. Die Zersetzung des Salzes pflanzt sich dann langsam durch die ganze Masse fort, ohne dass

*) Ueber die Oxalate der schweren Metalloxyde von Souchay und Lenssen, Ann. d. Chem. u. Pharm. CIII, 315 u. d. J. LXXIII, 42.

hierbei eine so starke Erhitzung stattfände, wodurch das reducirte Metall flüchtig würde. Der Rückstand im Tiegel wurde sodann mit reiner Salpetersäure betröpfelt, bei gelinder Hitze eingetrocknet, und zuletzt einer starken Glühhitze unterworfen. Die normale Ueberführung des oxalsauren Cadmiumoxyds in Cadmiumoxyd gelingt auf diese Weise ohne die geringste Schwierigkeit.

a) 0,5128 Grm. CdO_2O_4 gaben 0,3281 Grm. CdO.

b) 0,6552 Grm. CdC_2O_4 gaben 0,4193 Grm. CdO.

c) 0,4017 Grm. CdC_2O_4 gaben 0,2573 Grm. CdO.

Das Atomgewicht des Cadmiumoxyds ergiebt sich nach

$$a = 63{,}950 \quad b = 63{,}988 \quad c = 64{,}141$$

im Mittel also = 64,026 und das Atomgewicht des Metalls — 56,026 oder = 56.

Es ergiebt sich hiernach das Aequivalent des Cadmiums als einfaches Multiplum des Wasserstoffs, — ganz übereinstimmend mit den Resultaten des Herrn v. Hauer (Dies Journ. LXXII, 338).

XLIII.

Ueber Stickstoffchrom.

Das zuerst von Schrötter untersuchte Stickstoffchrom, N_3Cr_2, ist neuerdings von C. E. Ufer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 281) wieder analysirt worden und hat eine andere Zusammensetzung als die oben angegebene geliefert, nämlich Cr_2N.

Bei der Bereitung, die nach Schrötter's Vorschrift leicht von Statten geht, ist es äusserst schwierig, die letzten Spuren von Chromchlorid zu entfernen, selbst wenn man noch so oft den Röhreninhalt zerreibt und ihn von Neuem der Einwirkung des Ammoniaks aussetzt. Diese hartnäckig anhängende Menge Chromchlorid ist auch wohl die Ursache gewesen, warum Schrötter's Analyse zu der

abweichenden Formel geführt hat. Es giebt indess ein Mittel, um diese Beimengung wegzuschaffen und dadurch hat der Verf. chlorfreie Präparate erhalten. Digerirt man nämlich das Product von der Einwirkung des Ammoniaks auf Chromchlorid und Zinn, so löst sich das Chlorid sehr leicht und vollständig, wenn lange genug digerirt war, und der Chromstickstoff wird nicht angegriffen.

Das reine Präparat ist ein amorphes, schweres, schwarzes Pulver, welches nur schwer von chemischen Agentien angegriffen wird. Seine Zusammensetzung (bei 120° getrocknet) ist Cr_2N, welche 1) durch Glühen der Substanz in Sauerstoff und Wägen des Chromoxyds, 2) durch Glühen desselben mit Salpeter und kohlensaurem Kali und Fällen der Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, 3) durch Glühen mit Salpeter und Soda und Reduction des chromsauren Kalis mit Weingeist ermittelt wurde.

Die Zahlen der Analyse für die procentige Menge Chrom, aus dem Chromoxyd berechnet, waren nach Methode:

1) 78,5 78,8 2) 80,01 3) 80,65

Die Berechnung erfordert:

79,2 Chrom
20,8 Stickstoff.

Das Stickstoffchrom zerlegt bei anfangender Rothgluth das Ammoniak in seine Bestandtheile, wie die Wolframamidverbindungen.

Beim Erhitzen an der Luft bis zur Rothgluth verwandelt es sich unter Feuererscheinung in Chromoxyd; jede Spur Chlor, die es enthält, wird hierbei frei.

Von schmelzendem Kalihydrat wird es kaum angegriffen und Ammoniakentwickelung ist dabei nicht bemerkbar. Eben so wenig wird es durch Kalilösung bei 190° zersetzt. Von gleicher Wirkungslosigkeit sind verdünnte Säuren, selbst Flussäure und Alkalien und von den concentrirten Säuren wirken nur Schwefelsäure und Königs-

wasser, wiewohl auch diese nur allmählich. Die Lösung des Chromstickstoffs in Schwefelsäure geschieht ohne Gasentwickelung, indem sich schwefelsaures Chromoxyd und Ammoniumoxyd bilden.

Die unterchlorigsauren Alkalien lösen Chromstickstoff unter fortwährender Stickgasentwickelung und Bildung von chromsaurem Alkali vollständig.

Im Gemenge mit Kupferoxyd, Mennige und andern nicht flüchtigen Oxyden geglüht verbrennt der Chromstickstoff mit rothem Licht zu Chromoxyd und Stickstoff. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen verändert er sich nicht, aber mit schmelzendem Salpeter erfolgt eine heftige Verpuffung ohne rothe Dämpfe und zuerst entsteht hierbei Chromoxyd. Aehnlich verhält sich chlorsaures Kali, aber es befindet sich in der wässerigen Lösung chromsaures Chromoxyd und nur wenig chromsaures Kali.

Durch Wasser wird Chromstickstoff weder bei 220°, noch in der stärksten Rothgluth, die eine Glasröhre aushält, zersetzt. Auch trocknes Wasserstoffgas wirkt in der Glühhitze nicht ein.

Glüht man ihn in trocknem Chlorgas, so entstehen kleine Explosionen und es verflüchtigen sich übelriechende Dämpfe eines braunschwarzen Sublimats, während sich sehr viel violettes Chromchlorid absetzt und Stickgas entweicht. Das braunschwarze Sublimat, welches schon bei gelinder Wärme auftritt, verhält sich ganz wie Chromacichlorid $CrCl_3 + 2\dddot{C}r$.

In der Rothgluth zerlegt trocknes Salzsäuregas den Chromstickstoff in Salmiak und Chromchlorid, aber nur allmählich. Dabei entsteht kein anderes Gas und die Wechselwirkung geschieht demnach so:

$$Cr_2N + 4HCl = NH_3HCl + CrCl_3.$$

Durch sehr starke Hitze (bei welcher Nickel schmilzt) zersetzt sich der Chromstickstoff in Metall und Stickgas. Die grauschwarze zusammengebackene Masse des Metalls, die unter einer kleinen Schicht Chromoxyd sich befand, löst sich bis auf einen sehr kleinen Rückstand eines

schwarzen Pulvers, in Salzsäure unter Wasserstoffentwickelung. Das schwarze Pulver war Stickstoffchrom.

Das metallische Chrom bildet beim Glühen in Salzsäuregas Chromchlorür.

XLIV.

Fortsetzung der Beiträge zur nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

Prof. **Schönbein.**

(A. d. Gel. Anzeigen d. königl. bayer. Akademie d. Wissenschaften. 12. März 1860).

Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxydes während der langsamen Oxydation der Metalle in feuchtem gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft.

In einer meiner letzten Abhandlungen ist gezeigt worden, dass das Zink, Kadmium, Blei und Kupfer, wenn mit reinem oder schwefelsäurehaltigen Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff oder atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt, die Bildung merklicher Mengen von Wasserstoffsuperoxyd verursachen.

Diese Thatsachen liessen mich vermuthen, dass unter den gleichen Umständen auch noch andere Metalle das nämliche zu thun vermöchten und aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass dem wirklich so ist.

1) *Zinn.* Blosses Wasser mit reinstem zertheilten Zinn oder auch mit dem flüssigen Amalgam dieses Metalles und Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft selbst noch so lange zusammengeschüttelt, gab mir nie eine Flüssigkeit, in welcher ich mit den empfindlichsten Reagentien auch nur eine Spur von Wasserstoffsuperoxyd hätte nachweisen können. Schüttelt man aber etwa 50 Grm. Wasser, 1 p.C. Schwefelsäure enthaltend, mit 100 Grm. noch

flüssigem Zinnamalgam vier bis fünf Minuten lang
haft zusammen, so enthält die abfiltrirte Flüssigkeit
so viel HO_2, dass sie mit dem doppelten Volumen
Aethers und einigen Tropfen verdünnter Chromsäure
zusammen geschüttelt, jenen noch deutlich lasurblau
und eben so die übrigen oxydirenden und reducire
Wirkungen des Wasserstoffsuperoxydes hervorbringt.

2) *Wismuth.* Reines Wasser mit dem Amalgame
ses Metalles und atmosphärischer Luft nur wenige
ten zusammen geschüttelt, wird HO_2-haltig, wie die
oft erwähnten oxydirenden und desoxydirenden Reac
unserer Flüssigkeit ausser Zweifel stellen. Bei A
dung schwefelsäurehaltigen Wassers erhält man seh
eine Flüssigkeit, welche schon durch blosse Chrom
lösung deutlich lasurblau gefärbt wird.

3) *Eisen.* Durch Schütteln des reinen Wasse
atmosphärischem Sauerstoff und blossem Eisen, in
Beschaffenheit auch dieses Metall angewendet
mochte, ist es mir bis jetzt noch nicht gelunge
HO_2-haltige Flüssigkeit zu erhalten, unter sonst g
Umständen aber wohl mit Eisenamalgam, das ich
folgender Weise bereitete.

Ein Amalgam aus einem Theile Natrium un
und neunzig Theilen Quecksilber bestehend wur
concentrirter Eisenchlorürlösung einige Zeit zus
gerieben und das entstandene etwas dickliche Eis
gam so lange mit Wasser behandelt, bis dieses
men rein ablief. Schüttelte ich diese Metallver
mit einigem reinen Wasser und atmosphärischer
einer geräumigen Flasche nur kurze Zeit zusamm
trübte sich die Flüssigkeit in Folge kleiner Men
standenen Eisenoxydes und zeigte dieselbe abfla
gende Reactionen: Jodkaliumkleister damit v
bläuete sich bei Zusatz einiger Tropfen verdünnte
vitriollösung beinahe augenblicklich auf das Tiefst
Indigotinctur merklich stark geblaut, entfärbte
rasch beim Zufügen einiger Tropfen verdünnte
vitriollösung; ein wenig durch SO_3 angesäuert,
sie Kalipermanganatlösung; mit einem Gemisch v

Kaliumeisencyanid und Eisenoxydsalz ver-
sich bald in Folge gebildeten Berliner-
achen zeigen, dass besagte Flüssig-
stoffsuperoxyd so charakteristischen
nden Wirkungen hervorbringt und
Verbindung enthält.
es reinen Wassers schwefel-
kein HO_2 erhalten, weil unter
n Eisenoxydulsalz entsteht, mit wel-
ich das Superoxyd nicht zusammen treffen
e dass es sofort ein Aequivalent seines Sauer-
s an jenes Salz abtrete.

Aus der Abwesenheit von HO_2, in dem schwefelsäure-haltigen mit Eisenamalgam und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelten Wasser folgt jedoch nicht, dass unter diesen Umständen besagtes Superoxyd nicht gebildet werde; es ist für mich im Gegentheil so gut als gewiss, dass auch hierbei HO_2 entstehe, aber unmittelbar nach seiner Erzeugung durch das gleichzeitig sich bildende Eisenoxydulsulfat wieder zerstört werde.

Da in dem etwas zähen Eisenamalgam, nachdem es einige Zeit mit Wasser und atmosphärischer Luft behandelt worden, merkliche Mengen Eisenoxydes stecken bleiben, so geschieht es, dass mit einem so beschaffenen Eisenamalgam kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erhalten werden kann, wie lange man jenes auch mit Wasser und Luft schütteln mag. Unter diesen Umständen wird nämlich HO_2 eben so schnell durch das Eisenoxyd zerstört als gebildet; um jedoch das Amalgam wieder brauchbar zu machen, hat man dasselbe nur, erst mit salzsäurehaltigem und dann zu wiederholten Malen mit reinem Wasser auszuwaschen.

4) *Chrom.* Reines Wasser nur kurze Zeit mit Chromamalgam (mittelst Kalium- oder Natriumamalgams und einer concentrirten Lösung salzsauren Chromoxydes dargestellt), und atmosphärischem Sauerstoff geschüttelt, erlangt die Eigenschaft, den Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu b
wie auch die übrigen oxydirenden und reducirender

kungen des Wasserstoffsuperoxydes hervorzubringen. Mit SO_3 gesäuertem Wasser kann eine Flüssigkeit erhalten werden, welche das doppelte Volumen reinen Aethers mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung vermischt, noch merklich bläut, falls man diesen Aether einige Male mit neuen Antheilen der sauren Flüssigkeit und Chromsäurelösung behandelt. Ich füge noch bei, dass während der Bildung von HO_2 bei Anwendung reinen Wassers eine bräunliche Materie entsteht, welche ohne Zweifel von oxydirtem Chrom herrührt.

5) *Alumium.* Reines Wasser mit fein zertheiltem Alumium und atmosphärischer Luft einige Zeit geschüttelt, vermag bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung den Jodkaliumkleister merklich stark zu bläuen, die gesäuerte Kalipermanganatlösung zu entfärben u. s. w., und kaum ist nöthig ausdrücklich zu bemerken, dass bei längerer Behandlung des Metalles mit Wasser und Luft sich einige Thonerde bildet. Durch SO_3 angesäuertes Wasser scheint in dem vorliegenden Falle weder die Bildung von HO_2 noch die Oxydation des Alumiums in merklichem Grade zu begünstigen. Wasser, nur Spuren von Kali oder Natron enthaltend, kurze Zeit mit dem Metall und atmosphärischer Luft geschüttelt, färbt, nachdem die Flüssigkeit durch Schwefelsäure genau neutralisirt worden, den Jodkaliumkleister unter Beihilfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung tief blau. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass auch während der langsamen Oxydation des Alumiums in wasserhaltigem atmosphärischen Sauerstoff noch nachweisbare Mengen Wasserstoffsuperoxydes gebildet worden.

6) *Nickel.* Auch mit diesem Metall, für sich allein angewendet, ist es mir noch nicht gelungen, Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten, wohl aber mit Nickelamalgam, gerade so bereitet, wie dasjenige des Eisens. Hat man jene Metallverbindung nur kurze Zeit mit atmosphärischem Sauerstoff und reinem Wasser zusammen geschüttelt, so besitzt letzteres schon die Eigenschaft, den damit vermischten Jodkaliumkleister bei Zusatz einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen, wie auch die

übrigen oxydirenden und reducirenden Wirkungen von HO_2 hervorzubringen. Das Maximum des Gehaltes einer solchen Flüssigkeit an HO_2 vermochte ich jedoch nicht über $\frac{1}{10000}$ zu bringen, wendet man aber SO_3-haltiges Wasser an, so lässt sich dasselbe so stark mit Wasserstoffsuperoxyd beladen, dass es schon durch blosse Chromsäurelösung merklich stark lasurblau gefärbt wird.

7) *Kobalt.* Reines Wasser mit Kobaltamalgam (nach Art des Nickelamalgames bereitet) und atmosphärischer Luft nur wenige Minuten lang zusammen geschüttelt, zeigt alle Oxydations- und Reductionswirkungen, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen.

8) *Mangan.* Wird reines Wasser mit Manganamalgam (mittelst Chlormangan und Natriumamalgam dargestellt) und atmosphärischer Luft nur kurze Zeit geschüttelt, so vermag es den Jodkaliumkleister beim Zufügen einiger Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung tief zu bläuen, wie auch die übrigen oxydirenden und reducirenden Wirkungen von HO_2 zu verursachen. Durch fünf Minuten langes Schütteln mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhielt ich eine Flüssigkeit, welche das doppelte Volumen reinen Aethers beim Vermischen mit einigen Tropfen verdünnter Chromsäurelösung deutlich lasurblau zu färben vermochte, welche Thatsachen zur Genüge beweisen, dass auch das Mangan die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, während das Metall in Berührung mit Wasser in atmosphärischem Sauerstoff sich langsam oxydirt.

Aus obigen und meinen frühern Angaben ersehen wir, dass jetzt schon zwölf sehr verschiedenartige metallische Körper bekannt sind, welche während ihrer langsamen Oxydation in reinem oder atmosphärischen Sauerstoff, sei es unter Mitwirkung reinen oder gesäuerten Wassers die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verursachen. Wie mir scheint, lassen diese zahlreichen Thatsachen kaum daran zweifeln, dass auch die übrigen Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in feuchtem Sauerstoffgas sich langsam oxydiren, diese Wasserstoffsuperoxydbildung veranlassen, dass folglich die Mehrzahl der metallischen Elemente diess zu thun vermag, weil mit Ausnahme der

sogenannten edlen Metalle wohl alle Uebrigen in feuchter Luft als oxydirbare sich verhalten, wenn auch in verschiedenem Grade.

Es kann allerdings Fälle geben und giebt in der That auch solche, wo unter den erwähnten Umständen ein metallischer Körper sich oxydirt und dabei dennoch kein Wasserstoffsuperoxyd zum Vorschein kommt. Das Arsen zum Beispiel, gleichzeitig mit Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff in Berührung gesetzt, oxydirt sich allmählich; wie lange man aber das Metall unter diesen Umständen belassen mag, niemals wird man auch nur die kleinste Spur von Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Mir wenigstens ist diess noch nicht geglückt, welches negative Ergebniss ich mir einfach in folgender Weise erkläre. Das Arsen wird nach meinen Erfahrungen selbst durch stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd schon in der Kälte rasch oxydirt, wie man diess leicht daraus ersehen kann, dass ein mittelst der Marsh'schen Methode auf einen Porzellanscherben gesetzter Arsenflecken, mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd übergossen, schnell verschwindet. Würde nun bei der Berührung des Arsens mit gewöhnlichem Sauerstoff und Wasser wirklich auch HO_2 gebildet, so müsste dasselbe unmittelbar nach seiner Erzeugung durch das vorhandene noch nicht oxydirte Metall wieder zerstört werden, und erfolgte Bildung und Zersetzung der Verbindung gleich schnell, so ist leicht einzusehen, dass unter solchen Umständen kein Wasserstoffsuperoxyd erhältlich wäre und es somit das Aussehen hätte, als ob bei der langsamen Oxydation des Arsens kein HO_2 gebildet würde. Ich halte nun dafür, dass diess in dem angeführten Falle geschehe.

Ohne Zweifel giebt es aber noch andere Fälle langsamer Oxydation, wo das Auftreten von HO_2 aus ähnlichen secundären Ursachen verhindert wird; vermögen wir doch künstlich solche Umstände herbeizuführen, dass z. B. mit Eisenamalgam kein Wasserstoffsuperoxyd mehr erhalten werden kann, welcher Fall erwähntermaassen eintritt, sobald diese Metallmischung mit einer gewissen Menge Eisenoxyd geschwängert ist. Niemand wird aber in Abrede

stellen wollen, dass beim Schütteln auch eines so beschaffenen Eisenamalgames mit Sauerstoff und Wasser eben so gut als bei der gleichen Behandlung des oxydfreien Metallgemisches Wasserstoffsuperoxyd entstehe, welches jedoch durch das vorhandene Eisenoxyd eben so schnell wieder zerstört als gebildet wird.

Schliesslich will ich noch bemerken, das nach meinen Versuchen alle die Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur in feuchter Luft sich nicht oxydiren, wie z. B. das Quecksilber, Silber, Gold, Platin u. s. w., ob man sie mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser und atmosphärischem Sauerstoff behandle, auch nicht einmal spurenweise die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd verursachen.

XLV.

Ueber eine eigenthümliche Säure, Diansäure, in der Gruppe der Tantal- und Niobverbindungen.

Von

Fr. v. Kobell.

(Aus den Bulletins der königl. bayer. Akad. der Wissensch. II. Cl. Sitzung vom 10. März 1860. Vom Verf. mitgetheilt).

Bei Bearbeitung einer neuen Auflage meiner mineralogischen Tafeln suchte ich unter andern auch möglichst unzweideutige Kennzeichen für die bekannten Tantalate und Niobate zu gewinnen und gelangte nach mancherlei Versuchen zu der Ueberzeugung, dass in mehreren dieser Verbindungen eine Säure vorkomme, welche von der ächten Tantalsäure, wie sie z. B. im Tantalit von Kimito anerkannt, und auch von der Unterniobsäure des Niobits von Bodenmais verschieden sei. Da die bisherigen Arbeiten von H. Rose, Hermann, Wöhler u. A. gezeigt haben, dass bei Beurtheilung dieser Säuren leicht Ver-

wechselungen vorkommen können, weil die Reactionen je nach der Art der Behandlung und der Qualität der gebrauchten Reagentien mehr oder weniger verschieden ausfallen, so habe ich einen hieraus möglicherweise entspringenden Fehler zunächst dadurch zu beseitigen gestrebt, dass ich sämmtliche Proben genau in derselben Weise behandelte, wie ich hiermit ausführlich angebe.

Es wurden von jeder Probe 1,5 Grm. mit 12 Grm. Kalihydrat im Silbertiegel geschmolzen und die ruhig fliessende Masse noch 7 Minuten im Flusse erhalten, mit heissem Wasser ausgelaugt, verdünnt, dass die Flüssigkeit 20 Cub. Zoll betrug, und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann wieder mit Ammoniak neutralisirt, der Niederschlag sedimentirt und decantirt. Hierauf wurde der Niederschlag, der öfters etwas von Mangan gefärbt war, mit Aetzammoniak geschüttelt und filtrirt. Ich hatte vom Ammoniak etwas mehr genommen als nöthig gewesen wäre bei einem Gehalt von 10 p.C. Wolframsäure, diese aus dem Niederschlag zu extrahiren. Durch diese Behandlung war ein etwaiger Gehalt an Wolfram- oder Molybdänsäure, der die unten angegebene Reaction hätte veranlassen können, entfernt.

Um nun möglichst gleiche Quantitäten der Niederschläge, welche frisch gefällt gebraucht werden müssen, bei den Versuchen anzuwenden, machte ich mir Trichter von Stanniol, die ich wie ein Filtrum von 1 Zoll Seitenlänge zuschnitt und in einem kleinen Porcellantrichter formte. Ein solcher Trichter wurde mit dem frisch filtrirten dickbreiigen Niederschlag mittelst eines Spatels vollgestrichen, dann in eine Porcellanschale gelegt, der Stanniol auseinander gefaltet und 1 Cub. Zoll concentrirte Salzsäure von 1,14 spec. Gew. aufgegossen, zum Kochen erhitzt und dieses 3 Minuten fortgesetzt, dabei das Blech in der Flüssigkeit fleissig umgerührt.

Bei solcher Behandlung zeigte sich folgende Erscheinung:

1) Die Säure des *Tantalits von Kimito* und die des *Niobits von Bodenmais* färbten die Flüssigkeit bläulich (smalteblau),

auf Zusatz von ½ Cub. Zoll Wasser in ein Glas gegossen zeigte sich die Farbe *schnell verschwindend*, das Präcipitat senkte sich *ungelöst*, beim Filtriren ging die Flüssigkeit *farblos* durchs Filtrum, das anfangs bläulich gefärbte Präcipitat wurde durch mehr aufgegossenes Wasser schnell weiss.

2) Die Säuren eines sogenannten *Tantalits von Tammela von schwarzgrauem Pulver*, die des *Euxenits*, *Aeschynits und Samarskits* lösten sich beim Kochen mit Salzsäure und Stanniol wie oben angegeben, in 2—3 Minuten zu einer dunkelblauen trüben Flüssigkeit, welche mit ½ Cub. Zoll Wasser oder etwas mehr verdünnt *vollkommen klar mit tief saphirblauer Farbe* erschien und sich ebenso filtrirte. Bei starkem Verdünnen mit dem doppelten oder dreifachen Vol. Wasser erscheint die Farbe indigblau, bläulichgrün, und nach einiger Zeit in offenen Gefässen olivengrün und hält sich so mit allmählichem Bleichen mehrere Stunden. Die Lösung bleibt dabei vollkommen klar. In einer verschlossenen Flasche hält sich die Farbe wochenlang. Sowohl bei den Proben von 1 als bei denen von 2 setzte ich das Kochen auch länger, bis zur ziemlichen Concentration der Flüssigkeiten fort, setzte dann die Hälfte Wasser zu und goss das Ganze in ein Glas; die Erscheinungen blieben dieselben, die Säuren von 1 blieben ungelöst und filtrirten farblos, die von 2 waren klar mit blauer Farbe gelöst und filtrirten ebenso. Vom Euxenit bekam ich einmal bei solchem Einkochen eine, übrigens klare, olivengrüne Flüssigkeit, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und nach abermaligem Kochen mit Stanniol wurde sie wieder blau. Wenn man eine grün erhaltene Flüssigkeit dieser Art mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnt und dann langsam bis zur Trübung eindampft und nun die gehörige Menge concentrirter Salzsäure zugiesst und einige Minuten mit Stanniol kocht, so erhält man auf Zusatz von etwas Wasser immer die blaue Farbe der Lösung.

Es scheint überflüssig zu sagen, dass eine klare blaue Flüssigkeit auch mit dieser Farbe filtrire und doch kommt der Fall vor, dass eine solche Flüssigkeit nur von einer

höchst fein suspendirten Substanz gefärbt ist und das Filtrat farblos erscheint. So verhält sich nämlich die Wolframsäure, wenn man sie aus wolframsaurem Kali mit Salzsäure fällt und den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure und Stanniol kocht. Ich erhielt so eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche stark verdünnt vollkommen klar und hell saphirblau erschien, aber sowohl die dunkelblaue als die verdünnte hellblaue Flüssigkeit filtrirten farblos und sich selbst überlassen wurden sie ebenfalls farblos, wenn sich das suspendirte blaue Wolframoxyd, welches dabei seine Farbe behält, abgesetzt hatte.

Aus der erwähnten blauen Lösung der fraglichen Säure ist das Zinn leicht durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu entfernen und aus dem Filtrat die Säure wieder zu gewinnen, indem man sie mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag giebt durch Kochen mit Salzsäure und Stanniol wieder die blaue Lösung. Wenn man die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit (welche wegen der nöthigen Verdünnung farblos ist) langsam eindampft, so trübt sie sich bei starker Concentration. Auf Zusatz von etwas Wasser löst sich die Trübung wieder und nun bringt zugesetzte concentrirte Salzsäure einen weissen Niederschlag hervor. Hat man die Salzsäure in gehöriger Menge zugesetzt und kocht nun mit Einlegung eines Stanniolblechs, so zeigt sich die besprochene Erscheinung. Die Flüssigkeit wird tief blau und zeigt sich in ein Glas gegossen trübe, auf Zusatz von der Hälfte Wasser aber hellt sie sich auf und steht wie ein klarer Saphir im Glase. Man kann den ersten Niederschlag aus der Kalilösung durch Kochen mit etwas Salzsäure von einigem Mangangehalt reinigen und mit mässig starker Schwefelsäure kochen, ohne dass er die Eigenschaft, sich mit Salzsäure und Stanniol zu lösen, verliert. Eine so gereinigte Säure ist weiss, nimmt beim Glühen eine sehr blassgelbliche Farbe an, die sich nach dem Erkalten wieder verliert, und sieht porcellanartig aus.

Vor dem Löthrohr löst sie sich in Borax und Phosphorsalz, ohne das Glas weder im Oxydations- noch im Reductionsfeuer zu färben. Ist das Boraxglas gesättigt,

so bleibt es bei gutem Feuer nach dem Erkalten klar, bei abermaligem Anwärmen wird es dann trübe und emailartig.

Wenn man die erwähnte Säure statt mit Zinn, mit Zink und Salzsäure kocht, so erhält man die blaue Lösung nicht, das Präcipitat der Säure wird zwar blau, filtrirt aber farblos und entfärbt sich mit Wasser ohne merklich gelöst zu werden. Nur mit sehr viel Salzsäure und Zink konnte ich eine schmutzig grünliche Lösung erhalten, die aber mit der Hälfte Wasser verdünnt sich schnell bleichte, schwach grünliche Farbe zeigte und opalisirte.

Wenn man gleiche Quantitäten von der fraglichen Säure, von der Tantalsäure und der Unterniobsäure mit concentrirter Salzsäure ohne Zinn, in einem Trichter von Platinblech gemessen, in dem Verhältniss wie oben angegeben 3 Minuten lang kocht und dann in ein Glas ausgiesst, so geben alle drei gelbliche milchige Flüssigkeiten, setzt man dann Wasser zu, so klärt sich schon mit einer sehr geringen Quantität die fragliche Säure vollkommen, während die Tantal- und Unterniobsäure auch bei Zusatz der 4 und 5fachen Quantität Wasser ungelöst bleiben.

Wenn man die erwähnte Metallsäure frisch gefällt mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 5 Vol. Wasser) zum Kochen erhitzt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas giesst und Körner von destillirtem Zink hineinwirft, so färbt sich nach einigen Minuten die vorher weisse Säure ziemlich stark smalteblau, auch dunkelblau, und behält diese Farbe bei Zusatz von Wasser ziemlich lange, filtrirt übrigens farblos. In diesem Verhalten hat sie Aehnlichkeit mit der Unterniobsäure, während die Tantalsäure in gleicher Weise behandelt nur blassblau gefärbt wird und auf Zusatz von Wasser diese Farbe sogleich verliert. Dieses verschiedene Verhalten von Tantalsäure und Unterniobsäure ist schon von H. Rose als charakteristisch erwähnt worden; wie ich den Versuch, nämlich durch Anwendung der Siedhitze, abänderte, geht die Wirkung nur viel rascher vor sich und wird der Unterschied der Farben merklicher. Ich halte diese Reaction zur Unterscheidung der Tantalsäure von den ähnlichen ande-

ren Säuren für die sicherste, wenn man nämlich nicht auf das Verhalten der Chloride etc. eingehen will. Für die qualitative Prüfung wäre daher die Untersuchung einer solchen Säure damit zu beginnen, sie aus der Kalilösung wie angegeben zu fällen und mit dem frisch gefällten Präcipitat unter Berücksichtigung der oben angegebenen Masse die Löslichkeit mit Salzsäure und Stanniol zu untersuchen. Löst sich die Säure nicht zur blauen Flüssigkeit, wenn nach 3 Minuten Kochen ½ oder 1 C." Wasser zugegossen wird, so ist sie Tantalsäure oder Unterniobsäure, und der Versuch mit Schwefelsäure und Zink wird hier weiter entscheiden. Ich glaube wenigstens, dass damit die Bestimmungen in Beziehung auf Richtigkeit wenigstens dieselbe Wahrscheinlichkeit haben werden, als mit anderen Mitteln, die bisher angewendet wurden und, wie die mehrfach wechselnden Deutungen der Säuren des Euxenit, Yttertantal, Samarskit etc. zeigen, keine ganz verlässigen Resultate gegeben haben.

Was nun die von mir aufgefundene Säure betrifft, welche sich mit Salzsäure und Zinn so merkwürdig leicht zu der erwähnten blauen Flüssigkeit löst, so ist sie durch dieses Verhalten sicher und leicht sowohl von der Tantalsäure als von der Unterniobsäure zu unterscheiden und offenbar weit schärfer als Tantal- und Unterniobsäure unter sich und scheint mir die oben beschriebene Art ihrer Darstellung und die Vergleichung mit ähnlichen unter ganz gleichen Umständen den Gedanken an eine etwaige Allotropie oder an eine bisher nicht beachtete Oxydationsstufe des Tantals oder Niobs auszuschliessen und die Säure als eine eigenthümliche anzusprechen zu sein. Bekanntlich hat schon Hermann vor längerer Zeit im Samarskit (dem früheren Uranotantal eine eigenthümliche Säure angenommen, die er Ilmensäure nannte, es fehlten ihm aber die Mittel, diese Säure scharf genug zu charakterisiren und konnte H. Rose damals Punkt für Punkt für seine Niobsäure (jetzt Unterniobsäure) nachweisen, was Hermann für die Ilmensäure als eigenthümlich geltend machen wollte, so dass Hermann seine Säure zuletzt dem Niob zugeordnet und als eine niobig-niobsaure Verbindung

erklärt hat*). Dass die von mir gefundene Säure ein Oxyd des Niobs sei, ist nach den bestehenden Erfahrungen nicht anzunehmen, denn wäre sie ein niedreres Oxyd als die vorkommende Unterniobsäure, so müsste sie beim Schmelzen mit Kali in einem offenen Tiegel in diese Unterniobsäure übergehen, da nach H. Rose das Niob selbst durch kochendes Kali zu unterniobsaurem Kali aufgelöst wird; wäre sie aber ein höheres Oxyd als die Unterniobsäure, so müsste sie bei der Reduction mit Zinn ebenfalls in diese übergeführt werden und sich daher weder in Salzsäure unter den erwähnten Verhältnissen auflösen noch der Lösung die blaue Farbe ertheilen, wie es doch der Fall ist. Gleiches gilt, wenn man sie als ein Oxyd des Tantals betrachten wollte, sie müsste bei der erwähnten Behandlung immer zur bekannten Tantalsäure werden und sich daher auch wie diese verhalten, was nicht stattfindet. Es hat seiner Zeit H. Rose gezeigt, dass die Metallsäure des Bodenmaiser Tantalits verschieden sei von der einiger finnländischen Tantalite und hat sie zum Unterschied Niobsäure (gegenwärtig Unterniobsäure) genannt und den bis dahin sogenannten Tantalit als Niobit bezeichnet; nach meinen Versuchen findet nun derselbe Fall statt mit den Säuren des Tantalits von Kimito und des von mir untersuchten von Tammela, ich will daher die Säure von diesem, welche die Verschiedenheit zunächst anzeigte, nach der Diana taufen und *Diansäure* nennen, das Radical *Dian*, Di, und das diese Säure enthaltende Mineral von Tammela — *Dianit*.

Ausser den angegebenen Mineralien scheint diese Säure ebenfalls, doch weniger rein, im Tantalit aus Grönland, im Pyrochlor vom Ilmengebirg und im braunen Wöhlerit (den gelben habe ich nicht untersucht) enthalten zu sein, doch konnte ich von diesen Mineralien nur kleine Quantitäten anwenden und die nöthigen Untersuchungen nicht vollständig genug anstellen. Ein kleines Stück von schwarzem Yttertantal, angeblich von Ytterby, gab die

*) Nach Hermann färbt sie v. d. Lthr. das Phosphorsalz dunkelbraun.

Reaction der Diansäure, eine zweite Probe aber aus der Leuchtenberg'schen Sammlung, deren spec. Gew. ich bestimmen konnte und 5,55 fand, liess die Säure als Tantalsäure erkennen. Die erstere Probe ist also eine andere Species, deren spec. Gew. ich nicht bestimmen konnte.

Wenn derlei Verbindungen zugleich Titansäure enthalten, so findet sich diese in dem von der Kaliauslaugung bleibenden Rückstand und kann darin leicht aufgefunden werden, selbst wenn dieser Rückstand noch einen kleinen Antheil Diansäure enthält. Man kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, filtrirt und kocht das Filtrat mit Einlegung eines Stanniolblechs weiter. Ist keine Diansäure, aber Titansäure vorhanden, so färbt sich die Flüssigkeit beim Concentriren schön violblau und die Farbe ändert sich sehr charakteristisch beim Verdünnen mit Wasser in *rosenroth*. Letztere Farbe behält die Flüssigkeit mehrere Tage und länger. Enthält die Lösung neben der Titansäure noch etwas Diansäure, so dominirt die blaue Farbe der letzteren, beim Verdünnen aber kommt in einem offenen Glase nach einigen Stunden die Rosenfarbe der Titansäure zum Vorschein, weil die Färbung der Diansäure allmählich verschwindet. Auf diese Weise erkannte ich den Gehalt an Titansäure (wie er auch auf anderem Wege nachgewiesen ist) im Aeschynit, Pyrochlor und Euxenit.

Ob die genannten Species in allen Varietäten und von allen Fundorten meine Diansäure enthalten, kann ich natürlich nicht sagen, bei den Tantaliten von Tammela ist sogar erwiesen, dass vielleicht die Mehrzahl Tantalsäure enthält. Das spec. Gew. dürfte wohl dabei besonders zu beachten sein. Das von mir untersuchte Mineral von Tammela, der Dianit, hat nämlich ein spec. Gew. von 5,5, während die von H. Rose, Weber, Jacobson, Brooks, Wornum und Nordenskiöld analysirten Tantalite von daher 7,38—7,5 und mehr zeigten; auch der Tantalit von Kimito, aus welchem ich die zur Untersuchung gebrauchte Tantalsäure darstellte, hat ein Gewicht von 7,06. Das Strichpulver des Dianits ist ferner wie schon gesagt, schwarzgrau, während es bei dem von Jacobson analy-

sirten Tantaliten von Tammela dunkelbraunroth angegeben wird, wie beim Tantalit von Kimito.

Uebrigens hat der Dianit ganz das Aussehen der finnländischen Tantalite. Die untersuchte Probe wurde von einem gegen 2 Zoll grossen tafelförmigen zerbrochenen Krystall genommen, an welchem aber nur zwei Flächen vorhanden sind. Ihr Neigungswinkel zu einander, mit dem Anleggoniometer gemessen, beträgt nahezu 151°, ob das die Flächen t und r̆ bei Naumann (Tantalit) oder t und q sind oder andere, ist natürlich nicht zu bestimmen. Vor dem Löthrohr zeigt der Dianit gegen den Tantalit von Kimito verglichen keine merkliche Verschiedenheit.

Der von mir untersuchte Samarskit ist vom Ilmengebirge, ich gebrauchte ganz reine frische Stücke mit muschligem Bruch und starkem, etwas metallähnlichem Glasglanz. Der Euxenit ist von Alva bei Arendal (von Krantz bezogen), der Aeschynit vom Ilmengebirg aus der Leuchtenberg'schen Sammlung.

Während ich Obiges niederschrieb, schickte ich etwas von der Säure des erwähnten Dianits an Herrn Prof. H. Rose und theilte ihm das Wesentliche des Aufsatzes mit, indem ich ihn bat, mir seine Ansicht über den Fall auszusprechen. Prof. Rose hatte die Güte, das Chlorid dieser Säure darzustellen und schrieb mir, dass er dabei eine Spur von Wolframsäure gefunden habe, dass von dieser wohl die von mir beschriebenen Reactionen herrühren könnten und er rathe zunächst die Säure nach seiner Methode durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und Schwefel etc. zu reinigen. Der Fall sei ähnlich dem, welcher Hermann getäuscht habe.

Ich hatte nun wohl an der so leichten Auflöslichkeit der Diansäure in Salzsäure *ceteris paribus* verglichen mit der ächten Tantal- und Unterniobsäure ein charakteristisches Kennzeichen für jene erkannt, aber nachzuweisen, dass auch das Blaufärben mit Salzsäure und Zinn der fraglichen Säure angehöre und nicht von Wolframsäure herrühre, war zu ihrer Charakteristik wenigstens eben so

wesentlich zu achten. Bei der angegebenen Behandlung mit Ammoniak konnte freilich nur wenig Wolframsäure die Diansäure verunreinigen, aber gleichwohl konnte man das Blaufärben dieser zuschreiben. Der Plan, hierüber klar zu werden, war bald gemacht. Ich versuchte zunächst die nichtfärbende Tantal- und Unterniobsäure durch Zusatz von Wolframsäure zum Färben zu bringen und dann zu sehen, in wie weit eine so gemischte Säure durch Ammoniak, wie ich in meinen ersten Versuchen gethan habe, zu reinigen sei. Ich bereitete wolframsaure Kalilösung von bestimmtem Gehalt und mischte sie mit Lauge von Tantalsäure in solchem Verhältniss, dass auf 84 Theile Tantalsäure 16 Theile Wolframsäure kamen, gleichsam der Kalilösung eines Tantalits entsprechend, der nur aus Tantal- und Wolframsäure bestand. Das Gemisch wurde zu gleichen Theilen (mit einem graduirten Glase gemessen) in zwei Portionen getheilt und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag der einen Portion wurde decantirt und filtrirt, und dann ein Stanniolrichter von 1 Zoll Seitenlänge damit gefüllt, wie oben beschrieben mit 1 C″ Salzsäure von 1,14 sp. G. 3 Minuten gekocht, 1½ C″ Wasser zugegossen und filtrirt. Das Filtrat war grünlichgelb, auf Zusatz von noch 1 C″ Wasser war die Flüssigkeit gelblich, das Präcipitat *nicht gelöst* und nach 24 Stunden setzte die abgegossene Flüssigkeit ein dunkelblaues Präcipitat ab. Derselbe Versuch ebenso mit derselben Quantität mit der Unterniobsäure angestellt, gab ein olivengrünes Filtrat, nach 24 Stunden nicht viel verändert. Neu eingekocht färbte es sich blau und filtrirte auch so. Die Unterniobsäure war dabei eben so wenig gelöst worden als die Tantalsäure bei dem ähnlichen Versuch. Als ich aber die Niederschläge der gemischten Säuren mit Ammoniak (es war durch einen Versuch ausgemittelt worden, wie viel etwa nöthig sei, das enthaltene Quantum Wolframsäure zu lösen) schüttelte, sedimentirte, decantirte und filtrirte, so verhielten sich die so behandelten Präcipitate, in derselben Weise mit Salzsäure und Stanniol 3 Minuten gekocht und mit ½ C″ Wasser verdünnt, fast ganz wie die unmittelbar aus den betreffenden Mineralien erhaltenen, die Flüssigkeit der Tan-

talsäure ging farblos durchs Filtrum, die der Niobsäure mit einem schwachen Stich ins Grünliche. Diese Versuche beweisen, dass die Tantal- und Unterniobsäuren, auch wenn sie sehr viel Wolframsäure enthalten, durch Ammoniak wenigstens in so weit gereinigt werden können, um die tiefblaue Farbe der Diansäure *nicht* hervorzubringen, dass ferner ein Gehalt dieser Säuren an Wolframsäure ihre Auflöslichkeit in Salzsäure unter den gegebenen Verhältnissen *nicht* erhöht. Letzteres Ergebniss, obwohl vorauszusehen, war mir noch wichtiger als das Fehlen der blauen Farbe, denn dass die Trennung der Wolframsäure mit Ammoniak nur eine unvollkommene ist, davon habe ich mich bei derlei Versuchen wohl überzeugt. Um aber die letzten Zweifel über etwa mitwirkende Wolframsäure bei erwähntem Blaufärben zu beseitigen, wurde die Säure des Dianits von Tammela auch nach der von H. Rose vorgeschriebenen Methode aufs Sorgfältigste gereinigt. Es wurde die filtrirte Säure so lange getrocknet, bis sie sich wohl zerreiben liess; ich nahm 0,5 Grm., rieb sie mit 1,5 Grm. kohlensaurem Natron zusammen und rieb noch 0,5 Schwefel dazu. Ich schmolz das Gemenge in einem bedeckten Porcellantiegel über der Gaslampe, löste dann mit Wasser auf, decantirte etc. und brachte die rückständige Säure mit Schwefelammonium in ein verschliessbares Glas, schüttelte fleissig um und liess sie so 24 Stunden, dann decantirte ich zwei Mal, kochte mit verdünnter Salzsäure, wusch aus und schloss endlich die Metallsäure mit Kalihydrat im Silbertiegel wieder auf, fällte mit Salzsäure und filtrirte. Mit der vollkommen farblosen Säure wurde, wie oben beschrieben, ein Stannioltrichter gefüllt, 1 C" concentrirte Salzsäure zugegossen und 3 Minuten die Flüssigkeit im Sieden erhalten. Hierauf in ein Glas gegossen zeigte sie sich tiefblau und trübe, auf Zusatz der nöthigen Wassermenge aber gab sie eine prachtvoll saphirblaue, vollkommen klare Lösung ohne eine Spur ungelösten Präcipitats. Somit ist kein Zweifel, dass nicht nur die so sehr verschiedene Löslichkeit *ceteris paribus* in Salzsäure die Diansäure von der Tantal- und Niobsäure unterscheidet, sondern dass ihr auch die Eigenschaft des Blau-

färbens unter den angeführten Verhältnissen angehört, welche den anderen Säuren fehlt.

In gleicher Weise reinigte ich die Säure des Euxenit und Samarskit, und sie verhielten sich ganz wie ich beobachtet habe, als ich einen etwaigen Gehalt an Wofram-säure einfach durch Schütteln mit etwas Ammoniak zu entfernen gesucht hatte. Die blaue Lösung war beim Dianit und Samarskit besonders tief gefärbt, fast schwarz, und musste das doppelte und dreifache Volumen an Wasser zugesetzt werden, um die blaue Farbe deutlich zu erkennen und zu sehen, dass die Lösung vollkommen klar sei. In einem verschlossenen Glase hielt sich die Farbe Wochen lang ganz unverändert.

Die Säure des Aeschynits habe ich nicht weiter gereinigt als durch Schütteln mit Ammoniak, und da sie sich bei zwei Versuchen, abgesehen von der blauen Farbe, eben so vollkommen löslich zeigte wie die des Dianits etc., so habe ich keinen Zweifel, dass sie Diansäure sei. Die angegebenen Versuche sind alle mehrmals wiederholt worden, besonders die mit der ächten Tantalsäure, Unterniobsäure und Diansäure des Dianit von Tammela.

Das oben erwähnte sehr seltsame Verhalten der Diansäure zum Zink gegenüber dem Zinn und gegenüber der Salzsäure für sich, veranlasste mich, noch einige Versuche zu machen. Wenn man die mit viel Salzsäure und Zink erhaltene Lösung mit etwa dem dreifachen Volum Wasser verdünnt, so hat sie eine schmutzig gelbliche Farbe und ist momentan ziemlich durchsichtig, nach einigen Minuten aber trübt sie sich und wird undurchsichtig von einem fein vertheilten, grünlichgrauen sich ausscheidenden Niederschlag. Nach einiger Zeit senkt sich dieser bei Zusatz von mehr Wasser und kann decantirt werden. Die Probe mit Salzsäure und Stanniol zeigt, dass es Diansäurehydrat ist, denn das Präcipitat löst sich, in der öfters angegebenen Weise behandelt, zur charakteristischen klaren saphirblauen Lösung. Wenn man diese blaue Lösung mit Zink einige Minuten kocht, so wird mit dem Zinn auch die Diansäure gefällt, das Präcipitat senkt sich über dem mit schwammigem Zinn belegten Zink leicht in lichtgrauen Flocken, und

die überstehende Flüssigkeit ist klar und farblos. Filtrirt man den die Flocken enthaltenden Theil und kocht die dadurch gesammelte Säure mit Salzsäure und Stanniol, so erhält man auf Zusatz von etwas Wasser wieder die blaue Lösung. So verhielten sich vollkommen gleich die Säuren des Dianits von Tammela und des Samarskits vom Ilmengebirge. Zink und Zinn verhalten sich also bei den besprochenen Lösungen der Diansäure in nicht zu erwartender Weise ganz verschieden, man kann sagen entgegengesetzt.

Wer die beschriebenen Untersuchungen wiederholen will, möchte zweckmässig die von mir angegebenen Maasse einhalten oder im Verhältniss gebrauchen, denn ohne diese Vorsicht können die Eigenschaften möglicherweise nicht so klar hervortreten, als es bei Einhaltung derselben geschieht.

XLIII.

Beiträge zur Kenntniss der Eiweisskörper.

Von

A. Froehde,

Oberlehrer in Berlin.

II. Oxydationsproducte des Legumins und des Leims.

Nitrile oder Cyanwasserstoffäther.

Durch Oxydation des Legumins vermittelst Schwefelsäure und saurem chromsauren Kali erhält man, wie ich unlängst in diesem Journal LXXVII, 290 gezeigt habe, ebenfalls die untern Glieder der einbasischen Fettsäurereihe $C_{2n}H_{2n-1}O_2$, HO von der Ameisensäure bis zur Caprylsäure und zugleich, wie schon angedeutet, die Nitrile der hierbei in grösserer Menge auftretenden Fettsäuren, namentlich der Essigsäure, Propion- und Baldriansäure.

Vergleicht man nämlich die bei der Zersetzung des Leims und zum Theil der Eiweisskörper, sowie der Bauch-

speicheldrüse bisher erhaltenen Producte, so müssen dieselben augenscheinlich in zwei Abtheilungen gebracht werden:

1) in *Derivate der Fettsäuren* und
2) in *Derivate der aromatischen Säuren**),

und es ergiebt sich zunächst, dass die Körper der ersten Gruppe in einfacher Beziehung zu einander stehen und sich auseinander ableiten lassen, wie aus beistehender Zusammenstellung hervorgeht.

Bekanntlich kann aus dem Leucin durch trockne Destillation Amylamin, durch Oxydation hingegen Valeronitril, Valeriansäure und deren Aldehyd (Butylaldehyd), das Leucin und diese Producte auch durch Zersetzung des Leims und und der Eiweisssubstanzen erhalten werden; da nun aber aus letzteren Substanzen, besonders beim Leim auf trocknem Wege, Methylamin, Aethylamin, Propylamin, bei der Wolle auch Butylamin und durch Oxydation der Basen entsprechende Säuren, so wie auch Aldehyde erhalten werden können, so lässt sich vermuthen, dass auch ausser Valeronitril, die den Säuren entsprechenden übrigen Nitrile bei der Oxydation mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure auftreten werden. In der That bestätigt sich diese Vermuthung vollkommen.

Unter dem Namen Valeracetonitril hat Schlieper**), dem wir die scharfsinnigste und geschickteste Untersuchung der Oxydationsproducte des Leims verdanken, einen Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{24}N_2O_6$ beschrieben, welcher einer Verbindung von 3 At. Essigsäurehydrat mit 4 At. Valeronitril entsprechen würde, die höchst unwahrscheinlich erscheint. Er hat dieselbe erhalten, indem er die aus dem Leim gewonnenen ätherischen Producte wiederholt destillirte, zwei Mal nur das zuerst Uebergehende auffing und zuletzt, um die aus dem Bittermandelöl ent-

---

*) Das Nähere darüber soll später, nach Mittheilung der Versuche, die das Vorhandensein mehrerer aromatischer Säuren feststellen, beigebracht werden.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIX, 1 ff. u. d. J. XXXIX, 324.

hwefelsäure und m chromsauren Kali.	Durch trockne Destillation.
der Cyanwasserstoff-äther.	Alkoholbasen.
HN = HCy itril-Cyanwasser-stoffsäure.	$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Ammoniak.
	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Methylamin.
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin.
	$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Propylamin.
	$\left.\begin{matrix}C_8H_9\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Butylamin.
N = (C_8H_9)Cy nitril = Butyl-cyanür.	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Amylamin.

standene Benzoësäure zurückzuhalten, mit gebrannter Magnesia rectificirte. Wird das milchige, nach einiger Zeit Oeltropfen von Bittermandelöl und einem nach Zimmtöl riechenden Oele durch Chlorcalcium entwässert und destillirt, so lassen sich zwei Körper gewinnen, ein minder flüchtiges Liquidum, das Valeracetonitril, und das später übergehende Valeronitril, ersteres aus dem Destillat von 70 bis 110°, letzteres aus dem Destillat von 110 bis 140°.

An diesem Verfahren lässt sich indess erinnern, dass nach der Rectification über Magnesia in dem Destillat durch Oxydation des Bittermandelöls von Neuem Benzoësäure entstehen muss, welche nicht entfernt worden ist. Dass Letzteres der Fall ist, dafür scheint auch die Einwirkung von Chlor und Brom zu sprechen, denn wenn Chlorgas durch Valeracetonitril geleitet wird, erhitzt sich die Flüssigkeit und setzt nach dem Erkalten schöne Krystalle einer chlorhaltigen Verbindung ab, während Valeronitril*) unter dem Einfluss des Sonnenlichts zwar ebenfalls zersetzt wird, jedoch keine Krystalle abscheidet. Brom wirkt ähnlich und bildet zwei Körper, von denen der eine in kleinen Nadeln krystallisirt; der andere ist flüssig und greift Augen und Geruchsorgane heftig an. Der Sauerstoffgehalt rührt daher wohl von Benzoësäure und der aus dem schweren Oel entstehenden aromatischen Säure her. Wie dem auch sein mag, der Versuch musste darüber entscheiden.

Die Untersuchung der aus dem Legumin erhaltenen Producte ergab, als höchst wahrscheinlich, dass mehrere Nitrile vorhanden seien. Da möglicher Weise der Leim andere Producte geben konnte, so schien es nöthig, dieses Material, aus dem eben das Valeronitril erhalten werden soll, anzuwenden. Die durch die Untersuchung der Oxydationsproducte des Legumins erhaltenen Resultate mögen desshalb nachher folgen.

Es wurde zu diesem Zwecke 1 Kilogrm. Leim in Schwefelsäure gelöst, zu der braunen Lösung saures chromsaures Kali gefügt und destillirt. Da Chromsäure

*) Schlieper a. a. O.

Cyanmethyl*) und voraussichtlich auch die übrigen Cyanwasserstoffäther nicht oder nur wenig zersetzt, durch Schwefelsäure dagegen eine Zersetzung in Säure und Ammoniak eintritt, so muss ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden und das chromsaure Salz in geringer Menge überwiegen. Setzt man die Lösung des sauren chromsauren Kalis heiss zu dem in Schwefelsäure aufgelösten Leim, so geht die Oxydation schon in wenigen Minuten vor sich, die Masse fängt an zu sieden und die flüchtigen Producte gehen über, so dass sie sofort aufgefangen werden müssen. Ein Mangel an Oxydationsmitteln giebt sich durch Verschwinden des starken Geruchs nach Blausäure und Bittermandelöl zu erkennen; tritt daher an die Stelle des aromatischen Geruchs ein schwacher Geruch nach den flüchtigen Fettsäuren auf, dann muss von Neuem saures chromsaures Kali und Säure zugesetzt werden. Ein Schäumen findet nur dann statt, wenn man zu zeitig starkes Erhitzen anwendet oder die Lösung des Leims nicht vollständig ist. Im Ganzen betrug die Menge des angewendeten sauren chromsauren Kalis $2\frac{3}{4}$, die der Schwefelsäure $4\frac{1}{4}$ Kilogrm. Die Zersetzung konnte als beendet angesehen werden, als eine herausgenommene Probe auf Zusatz des Oxydationsmittels beim Erwärmen keinen Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl mehr gab.

Die Kühlung liess sich mit Hülfe der Wasserleitung im Laboratorium des Herrn Dr. Sonnenschein, in welchem diese Untersuchung ausgeführt worden ist, bewerkstelligen.

Um die Säuren von den Cyanwasserstoffäthern und Aldehyden zu trennen, wurde das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, und nachdem die entweichende Kohlensäure nach einiger Zeit die Cyanwasserstoffsäure ausgetrieben hatte, so lange destillirt, als die übergehenden Producte den charakteristischen Geruch besassen. Der Uebergang der Aether und Aldehyde war nach dem Abdestilliren des zehnten Theils vollendet, als das zuletzt Destillirte nur noch schwach nach Zimmtöl roch. Da sich

*) Gerhardt, organ. Chemie. I, 425.

das Cyanäthyl und voraussichtlich auch die übrigen Cyanüre der Alkoholradicale durch Chlornatrium leicht aus ihren wässrigen Lösungen abscheiden lassen, so wurde das Destillat (ungefähr 2 Liter) mit der erforderlichen Menge Kochsalz (etwa ¾ Kilogrm.) gesättigt und nach der Auflösung von Neuem der Destillation unterworfen. Hierdurch gelang es, die übergehende Flüssigkeit so weit zu concentriren, dass auf ihr ein ätherartiges Liquidum schwamm, welches sich jedoch in dem folgenden Destillat zum grossen Theil löste.

Die später übergehende milchig trübe Flüssigkeit schied einige Oeltropfen aus, die sich durch Decantiren entfernen liessen. Als der zimmtölartige Geruch des letzten Theils verschwand, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat mit Chlorcalcium versetzt und die abgeschiedenen äther- und ölartigen Producte abgehoben.

Beabsichtigt man, mehrere gleichzeitig vorhandene Nitrile oder Cyanwasserstoffäther durch fractionirte Destillation nach dem für homologe Reihen beobachteten Gesetz, dem zu Folge einer Differenz von C_2H_2 eine Siedepunktsdifferenz von 19 bis 20° entspricht, zu trennen, so entstehen bei Berücksichtigung der neuen Beobachtungen Zweifel, ob die von H. Kopp*) für die Cyanüre der Alkoholradicale aufgestellte theoretische Siedepunktsreihe den Erfahrungen entspricht; es scheint vielmehr eine Erhöhung von 8—9° nothwendig zu sein, wodurch die theoretische Siedepunktsreihe den experimentell gefundenen Siedepunkten bei Weitem näher kommt. Es folgt desshalb eine Uebersicht der experimentellen und der von H. Kopp aufgestellten theoretischen Siedepunkte:

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XCVI, 21.

Siedepunktsübersicht der Cyanwasserstoffäther.					Theoretische Siedepunkte der Alkohole.	
Nitrile oder Cyanwasserstoffäther.	Gefunden. 1.	Berechnet von Kopp.	Gefunden. 2.	Differenz.	Alkohole.	Berechnet.
$C_4H_3N = (C_2H_3)Cy$ Cyanmethyl.	70,9—72,1 H. Kopp.	70	77—78 Buckton und Hofmann.	20—21°	$C_4H_6O_2$ Alkohol.	78°
$C_6H_5N = (C_4O_5)Cy$ Cyanäthyl.	88 Pelouze.	89	98 Grimm u. Kolbe*).	20,5°	$C_6H_8O_2$ Propyloxydhydrat.	97°
$C_8H_7N = (C_6H_7)Cy$ Cyanpropyl.	—	108	118,5 Dumas, Malaguti u. Leblanc.		$C_8H_{10}O_2$ Butyloxydhydrat.	116°
$C_{10}H_9N = (C_8H_9)Cy$ Cyanbutyl.	125 Schlieper und Guckelberger.	126	—**)	36,5° = 2.18,25°	$C_{10}H_{12}O_2$ Amyloxydhydrat.	135°
$C_{12}H_{11}N = (C_{10}H_{11})Cy$ Cyanamyl.	145 Kolbe.	146	155 Würtz.		$C_{12}H_{14}O_2$ Caproyloxydhydr.	154°

*) Kolbe, organ. Chemie. I, 192 u. 1000.

**) Nach den unten angegebenen Versuchen liegt der Siedepunkt höher, bei ungefähr 135°.

Es ist sehr merkwürdig, dass die zweite Reihe, welche offenbar den Erfahrungen mehr entspricht, mit der für die Alkohole der Reihe $C_{2n}H_{2n+1}O,HO$ aufgestellten theoretischen Siedepunktsreihe nahe zusammenfällt, so dass also 1 Aeq. N mit H_3O_2 in Bestimmung der Siedepunkte gleichwerthig sein würde.

Bei der Rectification des entwässerten Gemenges der Cyanüre und Aldehyde über Magnesia zur Zurückhaltung der Säuren in einem Kolben mit eingesenktem Thermometer, aus dem eine doppelt gebogene Röhre mit Winkeln von ungefähr 60 bis 120° abwärts führte, begann das Sieden im Wasserbade bei 70°, die Quecksilbersäule stieg langsam bis 77°, blieb hierbei verhältnissmässig länger stehen und stieg nun schnell bis 89° (Destillat I). Jetzt wurde die Vorlage gewechselt und im Sandbade weiter erhitzt; der Siedepunkt stieg allmählich bis 98° und hielt sich zwischen 98 bis 101°, wobei der grössere Theil der ätherartigen Flüssigkeit überging, so dass als der erste Theil (Destillat IIa) an Volum dem Destillat I gleich kam, noch ein zweiter Theil (Destillat IIb) aufgefangen werden konnte. Bei Verstärkung des Feuers stieg der Siedepunkt äusserst schnell bis 126° und von da ab langsam bis 135°, bei welcher Temperatur das Sieden verhältnissmässig länger andauerte (Destillat III). Später stieg das Thermometer bis 174°, es ging Bittermandelöl über und zuletzt kamen einige Tropfen des gelben, beinahe wie Zimmtöl riechenden Oels.

Das Destillat I besass einen nicht zu verkennenden ammoniakalischen Geruch, der etwas an Trimethylamin*)

*) Dass die Cyanüre der Alkoholradicale in die entsprechenden Basen verwandelt werden können, unterliegt wohl keinem Zweifel. Das Umgekehrte, die Verwandlung der Basen in die Cyanüre ist neuerdings Hofmann und Buff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 134) schon gelungen, indem durch elektrisches Glühen im ersten Stadium der Einwirkung aus Methylamin cyanwasserstoffsaures Methylamin, und in gleicher Weise aus Aethylamin Cyanäthyl entsteht. Es scheint, als wenn bei der Darstellung der cyanwasserstoffsauren Aether aus den schwefelsauren Kalisalzen der Aetherradicale wirklich Basen aufträten, wenigstens verliert das Aethylcyanür, wenn

erinnerte, und zeigte alkalische Reaction. Das Ammoniak rührt offenbar von zersetztem Cyanür her, dessen Zersetzung wahrscheinlich durch das kohlensaure Natron veranlasst war. Der ammoniakalische Geruch verschwand auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure, und machte einem nicht unangenehmen, ätherischen, an Cyan erinnernden Geruch Platz, wie ihn das *Cyanmethyl* nach den neueren Untersuchungen besitzt. Dasselbe liess sich aus seinen Zersetzungsproducten, nämlich durch Gewinnung der Säure bei längerem Kochen mit Kalilauge, Zersetzung des Kalisalzes in Schwefelsäure und Neutralisiren der abdestillirten Säure, welche den Geruch der Essigsäure besass, mit kohlensaurem Natron weiter erkennen. Die Krystallform des so erhaltenen Salzes war die des essigsauren Natrons.

0,192 gaben nach dem Glühen 0,073 $NaO.CO_2 = 0{,}0427$ $NaO = 22{,}24$ p.C., während die Theorie 22,79 p.C. verlangt, übereinstimmend mit den Versuchen Schlieper's, der ebenfalls Essigsäure in dem zuerst überdestillirenden Theile der ätherischen Producte bestimmt nachgewiesen hat.

Der erste Theil des bei 98 bis 101° siedenden ätherischen leicht beweglichen Liquidums (Destillat IIa) hatte ebenfalls einen angenehmen, von dem des Cyanmethyls nicht sehr verschiedenen schwach ätherartigen, aber keineswegs den ekelhaften Geruch des rohen, aus äthyloxydschwefelsaurem Kali und Cyankalium dargestellten Cyanäthyls.

Da die directe Analyse des grösseren Theils durch die Stickstoffbestimmung vermittelst Natronkalk dadurch misslang, dass der zugeschmolzene Ballon ungünstig explodirte, so liess sich nur durch Darstellung der Säure mit kochender Kalilauge, wobei sich Ammoniak entwickelte, welches in Berührung mit einem durch Salzsäure befeuchteten Glasstabe aus den Chlorammoniumdämpfen

---

man es mit wässriger Lösung von verdünnter Salzsäure schüttelt und das Methylcyanür durch Rectification über wasserfreier Phosphorsäure, den höchst widrigen Geruch.

leicht nachzuweisen war, durch Destillation des erhaltenen Products mit verdünnter Schwefelsäure, Versetzen des Ammoniaksalzes der so erhaltenen flüchtigen Fettsäure, welche deutlich den charakteristischen Geruch der Propionsäure besass, mit salpetersaurem Silberoxyd das Silbersalz zur Atomgewichtsbestimmung gewinnen. Beim Umkrystallisiren des krystallinischen Niederschlags schied sich etwas reducirtes Silber aus, und beim Erkalten der filtrirten Lösung konnte man die eigenthümlichen Aggregate von propionsaurem Silberoxyd deutlich erkennen. Die abgewogene Menge 0,0955 schmolz vor dem Zersetzen und hinterliess nach dem Glühen 0,0558 Silber = 58,43 p.C., dem berechneten Silbergehalt 59,06 p.C. nahezu entsprechend.

Der zweite Theil des bei 98 bis 101° übergehenden Cyanürs (Destillat IIb) war anfangs schwach milchig trübe und schied nach einiger Zeit wenige Oeltropfen von Bittermandelöl aus, die durch behutsames Abgiessen entfernt wurden. Durch längeres Kochen mit Kalilauge zersetzt sich das Nitril unter Entwickelung von Ammoniak; die entstandene Fettsäure destillirte nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, als die Spuren abgeschiedener Benzoësäure, welche von dem oxydirten Bittermandelöl herrührten, durch Filtration entfernt waren, beim Kochen über und gab, mit Barythydrat gesättigt und von kohlensaurem Baryt befreit, ein in glänzenden Krystallen anschiessendes Salz von propionsaurem Baryt, von dem 0,132 bei 100° getrocknet, im Tiegel mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0,1025 BaO,SO_3 = 77,65 p.C., während die Rechnung 76,67 verlangt.

Das Destillat III, welches bei 135° siedete und das Valeronitril enthielt, wurde nicht weiter untersucht. Es zeigte einen höheren Siedepunkt, als von den früheren Beobachtern angegeben wird. Wenn es auch möglich ist, dass die geringe Menge des gelblichen Bittermandelöls, die sich ausschied, den Siedepunct erhöhte, so geht doch aus der Beobachtung hervor, dass der Siedepunkt höher als 125° liegt, was auch die Theorie verlangt. Es wird daher nöthig sein, bei irgend einer Gelegenheit das durch

Erhitzen von valeriansaurem Ammoniumoxyd oder von Valeramid mit wasserfreier Phosphorsäure gewonnene Cyanbutyl, einer Controle zu unterwerfen.

Es treten also bei der Oxydation des Leims und höchst wahrscheinlich auch der eiweissartigen Körper durch saures chromsaures Kali, entsprechend den Alkoholbasen, die Nitrile der dabei in grösserer Menge gebildeten Fettsäuren auf.

Da nach den schönen Versuchen J. v. Liebig's das Leucin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure in Valeronitril, Wasser und Kohlensäure zerfällt:

$$C_{12}H_{12}NO_3, HO + 4O = (C_8H_9)C_2N + C_2O_4 + 4HO,$$

so ist nicht zu bezweifeln, dass auch durch Oxydation des Leims und der blutbildenden stickstoffhaltigen Körper vermittelst Braunstein und Schwefelsäure, welche offenbar durch das Kochen mit der Säure *Leucin* geben müssen, Valeronitril entstehen muss.

Nitrile oder cyanwasserstoffsaure Aether des Legumins.

Die Untersuchung der ätherischen Oxydationsproducte des Legumins hatte ähnliche Resultate ergeben, nur dass die Gegenwart des Cyanäthyls nicht vermuthet und daher der Nachweis desselben nicht mit genügender Bestimmtheit ausgefallen war.

Der zweite Theil des Destillates nämlich, welcher die ölartigen, nicht sauren Producte des oxydirten Legumins enthielt und mit einer dünnen Oelschicht von Capron- und Caprylsäure eben so wie der erste bedeckt war — bei den Fettsäuren des Leims kam eine solche Oelschicht nicht zur Erscheinung — wurde mit gepulverter Kreide zusammengebracht, um die Säuren zurückzuhalten, destillirt und nur die zuerst übergehenden Producte aufgefangen. Durch nachherige Rectification über Kochsalz konnte das Destillat in zwei Schichten, in einer milchigen, durch kleine Oeltröpfchen trüben Flüssigkeit, und in einem darauf schwimmenden ätherischen, ziemlich angenehm riechenden Liquidum erhalten werden.

Der trübe milchige Theil des Destillats besass einen starken zimmtölähnlichen Geruch und liess nach einiger

Zeit wenige Tropfen eines gelbgefärbten Oels fallen, welches dem Bittermandelöl ähnlich, beim längeren Stehen an der Luft trübe wurde und eine saure Reaction annahm.

Während der Rectification setzten sich die ölartigen Tropfen im Kühlrohr fest und verwandelten sich in eine krystallinische, strahlige Masse, welche nahe bei 120° schmolz, beim weiteren Erhitzen sublimirte und in heissem Wasser und Aether leicht löslich war. Diese Eigenschaften zeigen die Gegenwart des Bittermandelöls und der daraus durch Oxydation hervorgehenden Benzoësäure an.

Aus den ätherischen ölartigen Producten gelang es nicht, durch Entwässerung mit Chlorcalcium eine solche Menge zu erhalten, um durch fractionirte Destillation eine sichere Trennung der einzelnen Körper zu bewerkstelligen. Es blieb also weiter Nichts übrig, als das Gemenge, welches nach den schon erwähnten Eigenschaften ausser Valeronitril noch ein anderes Nitril vermuthen liess, durch Kochen mit Kalilauge in Säuren zu verwandeln, um aus diesen auf die ursprünglichen Körper zu schliessen. Die durch Kochen mit Kalilauge unter Entwickelung von Ammoniak erhaltenen Säuren wurden mit einer zur Neutralisation nur halbgenügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und nach Entfernung einer geringen Menge abgeschiedener Benzoësäure durch Filtration destillirt. Der Rückstand gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten glänzende Nadeln von essigsaurem Silberoxyd erkennen liess, was nahezu durch die Silberbestimmung bestätigt wurde.
0,1855 lieferten 0,116 Ag = 62,53 p.C., berechnet 64,67 p.C.

Das Destillat durch Ammoniak neutralisirt gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen käsigen Niederschlag, von dem 0,1550 Grm. 0,0825 metallisches Silber hinterliessen = 53,23 p.C., während valeriansaures Silberoxyd nur 51,67 erfordert.

Diese Silberbestimmungen deuteten auf das Vorhandensein einer Säure hin, deren Atomgewicht höher als das der Essigsäure und geringer als das der Valerian-

säure sein musste, indess blieb es ungewiss, ob Propion- oder Buttersäure.

Da die Baldriansäure dem Valeronitril oder Cyanbutyl entspricht und es nicht zu beweisen war, dass die Essigsäure aus einer andern als der dem Valeronitril homologen Verbindung, nämlich dem Acetonitril entstanden sein könne, so folgte hieraus, dass neben ersterem auch letzteres vorhanden sein müsse, und es ergab sich in Folge dessen noch die Gegenwart eines dritten Cyanürs als wahrscheinlich, von dem es indess ungewiss blieb, ob es das Cyanür des Propion- oder Buttersäureradicals sei. Dass es Cyanäthyl oder Propionitril sei, beweist die angeführte Untersuchung der Oxydationsproducte des Leims.

XLVII.

Notizen.

1) *Hydrobenzamid und schweflige Säure.*

Wenn eine warme Lösung von Hydrobenzamid in absolutem Alkohol mit einer eben solchen von schwefliger Säure vermischt wird, so scheiden sich nach R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 305) weisse mikroskopische Nadeln ab, die aus *schwefligsaurem Bittermandelöl-Ammoniak* bestehen, $C_{14}H_6O_2, NH_3, \tilde{S}_2$ oder $C_{14}H_5(NH_4)S_2O_6$. Sie sind sehr wenig in Aether, schwer in Alkohol, leicht in Wasser löslich und krystallisiren aus wässriger Lösung mit 3 At. Wasser. Bei 110—120° beginnen sie zu sublimiren, bei 200° bleibt in der Retorte eine gelbliche geschmolzene Masse, die aus Lophin und anderen basischen Körpern besteht. Kali entwickelt aus ihnen schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, verdünnte Schwefelsäure, schweflige Säure.

Aus concentrirten kalten Lösungen von dieser Verbindung und Chlorbaryum scheidet sich nichts aus, und

beim Erwärmen fällt schwefligsaurer Baryt; verdunstet aber die kalte Mischung über Schwefelsäure, so erhält man durchsichtige Krystalle, $C_{14}H_5BaS_2O_6 + 4\dot{H}$, die über Schwefelsäure etwas verwittern. Ganz gleich zusammengesetzt ist die analog aus bittermandelöl-schwefelsaurem Natron dargestellte Verbindung.

Wird die Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Natron vermischt, so giebt die concentrirte Lösung ziemlich grosse Krystalle, $C_{14}H_5NaS_2O_6 + 4\dot{H}$.

Das Product, welches neben dem schwefligsauren Bittermandelöl-Ammoniak aus Hydrobenzamid entsteht, ist Aethylbenzoläther $\left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$, dessen Siedepunkt zu 215° festgestellt wurde.

Die Zersetzung ist demnach folgende:

$$C_{42}H_{18}N_2 + 4\ddot{S} + 2.C_4H_6O_2 + 4\dot{H} = 2.(C_{14}H_5(NH_4)S_2O_6) + \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4.$$

Die Anwesenheit des Wassers auszuschliessen, gelang auf keine Weise.

---

2) *Ueber Carbohydrochinonsäure.*

Mit diesem Namen bezeichnet O. Hesse (Ann. der Chem. u. Pharm. CXII, 52) ein Zersetzungsproduct der Chinasäure, welches er als eine Verbindung von Kohlensäure mit Hydrochinon, $C_2O_4 + C_{12}H_6O_4$, ansieht. Man erhält dasselbe auf folgende Weise:

Wässrige Chinasäurelösung wird allmählich mit kleinen Mengen Brom versetzt, bis nichts mehr aufgenommen wird; die über dem Brom stehende Lösung abgegossen verdünnt und von einigen blassgelben Nadeln abfiltrirt. Das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd geschüttelt und filtrirt neutralisirt man mit Ammoniak und setzt Bleizuckerlösung zu. Der hierbei fallende Niederschlag enthält die fragliche Säure. Man zersetzt ihn unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, kocht, filtrirt und dampft im Wasserbade zur Trockne. Die rohe braune Säure wird durch

Thierkohle gereinigt und aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Sie bildet garbenförmig vereinigte Nadeln oder rhombische Blättchen oder körnige Krystalle, je nach der Concentration der Lösung, alle von gleicher Zusammensetzung.

Die Säure löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und heissem Wasser, in Wasser von 17° nur zu 2—2½ Theil. Sie schmeckt sauer und bitter, bildet im Allgemeinen leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Salze, die sich an der Luft bräunen und mit Bleizucker Niederschlag, mit Silbernitrat und Quecksilberchlorid Metallabscheidung und mit Kupferoxydsalzen Kupferoxydul geben. Charakteristisch ist die grüne Färbung, welche die Säure in nicht zu saurer Eisenchloridlösung hervorbringt; dadurch erkennt man ihre Anwesenheit in den Producten der über 260° erhitzten oder mit chlorsaurem Kali und Salzsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure behandelten Chinasäure.

Durch concentrirte Salpetersäure wird die Carbohydrochinonsäure unter Bildung von Oxalsäure, durch concentrirte Schwefelsäure unter Bräunung, durch die verdünnten Säuren aber nicht zersetzt.

Die lufttrockne Säure enthält Krystallwasser, welches sie erst bei 85—100° abgiebt. Sie schmilzt bei 201° und sublimirt schon unter dieser Temperatur; bei 240° entwickelt sie Kohlensäure und Hydrochinon, bei 160—170° erstarrt sie strahlig.

Die Zusammensetzung der Säure ist $\dot{H}_2C_{14}H_6O_8$.

	Lufttr.	Berechnet.	Bei 100°.		Berechnet.
C	48,4	48,83	52,8	54,3	54,54
H	4,7	4,65	3,9	4,0	3,9

Das *Bleisalz* ist ein voluminöser gelblicher Niederschlag, der sich etwas, wiewohl schwer in Essigsäure löst. Daher ist bei der Bereitung der Säure (s. oben) das Filtrat noch mit Ammoniak zu sättigen, um alle Säure zu gewinnen. Die Zusammensetzung des Bleisalzes ist bei 100—130° constant $= \dot{P}b_2 + C_{14}H_5PbO_8$, es löst sich leicht in Salzsäure und verdünnter Salpetersäure.

Das *Barytsalz*, durch directe Sättigung erhalten, bräunt sich an der Luft und eben so verhalten sich *Magnesia-*, *Zink-* (kleine Blättchen), *Manganoxydul-* (leicht lösliche Prismen) und *Ammoniaksalz*. Letzteres erhält man durch Ueberleiten trocknen Ammoniaks über die gepulverte trockne Säure und Trocknen über Schwefelsäure; es löst sich in Alkohol und wasserhaltigem Aether, ist aber sehr unbeständig, giebt mit wenig Eisenchlorid violette, mit mehr grüne Färbung. Die Zusammensetzung der mit Ammoniak behandelten Säure ist $C_{14}H_6O_8 + 2NH_3$, worin der Verf. das 1 At. NH_3 als Krystallwasser ansieht. Das eigentliche Salz ist das, welches der Aether daraus auszieht, $C_{14}H_5(NH_4)O_8 + 2\dot{H}$.

---

3) *Analyse des Orthits von Arendal.*

Dieses schwarze glänzende amorphe Mineral, welches in einem Feldspath- und Glimmer- reichen Gestein vorkommt, hat C. Zittel (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 85) analysirt. Das Resultat war in 100 Th.:

$\ddot{S}i$	32,70
$\ddot{A}l$	17,44
$\ddot{F}e$	16,26
$\dot{M}n$	0,34
$\dot{C}e$	3,92
$\dot{L}a\dot{D}i$	15,41
$\dot{C}a$	11,24
$\dot{M}g$	0,90
$\dot{K}$	0,51
$\dot{N}a$	0,24
$\dot{H}$	2,47
$\dot{C}$	0,28
	101,71

Der Gehalt an Kohlensäure und Wasser zeigt auf fremde Beimengungen hin und die Analyse führt auf keine einfache Formel.

Der Weg, den der Verf. bei der Untersuchung einschlug, war folgender: Durch Zersetzung mit Salzsäure wurde die Kieselsäure abgeschieden, die sich völlig in Kali löste.

Aus dem Filtrat schlug Ammoniak $\ddot{\text{Fe}}$, $\ddot{\text{Al}}$, $\dot{\text{Ce}}$, $\dot{\text{La}}$, $\dot{\text{Di}}$ und eine Spur $\dot{\text{Mg}}$ nieder. Diese wurden mit concentrirter Oxalsäurelösung digerirt, bis $\ddot{\text{Fe}}$, $\dot{\text{Mg}}$ und $\ddot{\text{Al}}$ völlig gelöst waren, das Filtrat eingedampft, geglüht, der Rückstand mit Salzsäure gelöst und darin wie gewöhnlich $\ddot{\text{Al}}$, $\ddot{\text{Fe}}$ und $\dot{\text{Mg}}$ geschieden. Die Oxalate des $\dot{\text{La}}$, $\dot{\text{Di}}$ und $\dot{\text{Ce}}$ glühte man mit Magnesia, unterwarf sie dann der Titrirung mit Jod nach Bunsen und fällte sie schliesslich nach viel Salmiakzusatz als Oxalate, von deren Gesammtgewicht, das durch Titrirung ermittelte $\dot{\text{Ce}}$ in Abzug gebracht wurde.

In dem Filtrat vom ersten Niederschlag vom Ammoniak ermittelte man das Mangan durch Schwefelammon, den Kalk durch Ammoniakoxalat, die Magnesia durch Quecksilberoxyd und den Rest als Chloralkalien, die durch Platinchlorid geschieden wurden.

---

4) *Ueber Cyanallyl.*

In der Absicht, durch Zersetzung des Cyanallyls etwa Krotonsäure zu erhalten ($C_6H_5Cy + 4\dot{H} = C_6H_6O_4 + NH_3$), erhitzte W. Lieke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 316) das Cyanallyl mit weingeistiger Kalilösung lange Zeit. Nach Entfernung des Weingeists bildeten sich zwei Schichten, von denen die obere braune ölige zwischen 130 und 200° siedete und aus 68,2 p.C. Kohlenstoff und 11,4 p.C. Wasserstoff bestand, während die untere ameisensaures Kali war. Diese Zersetzung kann nicht erklärt werden.

Die Darstellung des Cyanallyls gelang dem Verf. nur gut durch Erwärmen gleicher Aequivalente Jodallyls und Cyansilber im Wasserbad, wobei eine ölige, im Erkalten erstarrende geruchlose Masse sich bildete. Diese (wahrscheinlich eine Verbindung des Cyanallyls mit Jodsilber)

zerfiel mit Alkohol und Aether und nach Zusatz von Wasser ging bei 120—130° das Cyanallyl über. Trotz mehrfacher Reinigung konnte beim Cyanallyl kein constanter Siedepunkt erreicht werden. Derselbe schwankte zwischen 96 und 106°.

Die Analyse ergab:

	Siedepunkt 96°.			Siedepunkt 106°.			Berechnet.
C	70,5	70,5		69,8	69,9		71,6
H	8,0	7,8		8,0	8,1		7,5
N	—	—	19,6	—	—	19,9	20,8

Das Cyanallyl ist wasserhell, leicht beweglich, färbt sich allmählich gelb, löst sich ein wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist und Aether. Es besitzt einen durchdringenden höchst unangenehmen Geruch, bei +17° C. ein spec. Gew. = 0,794 und dehnt sich zwischen 0 und 95° fast ganz gleichmässig aus.

---

5) *Ueber das Phoron.*

Durch Einwirkung des Kalks auf Aceton erhielt Fittig eine Substanz, welche er für identisch mit Phoron hielt (s. dies. Journ. LXXVII, 367). Diese hat der Verf. mit dem aus camphersaurem Kalk gewonnenen Phoron verglichen und deren Identität ausser Zweifel gesetzt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 311).

Die bei der Destillation des camphersauren Kalks übergehende gelbliche Flüssigkeit lieferte bei sehr oft wiederholter Destillation zwischen 200 und 205° eine Substanz von der Zusammensetzung des Phorons $C_{18}H_{14}O_2$, aber die niedrigen Antheile enthielten keinen mit dem Mesityloxyd oder Dumasin übereinstimmenden Körper.

Das Phoron stimmte ganz mit dem aus dem Aceton dargestellten Stoff überein, beide hatten gleiche Farbe, gleichen Geruch und nahezu gleiches spec. Gew.: 0,939 und 0,932; sie färbten sich beim Stehen dunkel und gaben mit concentrirter Salpetersäure erst Harze, dann Oxalsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure zerlegte den aus Aceton erhaltenen Stoff in Kohle und ein farbloses Oel, welches bei der Rectification unter 170° den Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{12}$, gemengt mit etwas einer sauerstoffhaltigen Verbindung gab. Dieser Kohlenwasserstoff ist nicht Mesitylen, sondern Cumol, denn er wurde wie das aus dem Phoron erhaltene Cumol durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Nitrobenzoësäure verwandelt, deren Silbersalz analysirt wurde.

---

6) *Bestimmung des Kupferoxyduls neben Kupferoxyd.*

Da die Reactionen des gelben und rothen Blutlaugensalzes bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupferoxydul und Kupferoxyd ihre Zuverlässigkeit einbüssen, so hat H. Schiff (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 373) eine mit Schwefelcyankalium vermischte Eisenchloridlösung vorgeschlagen, wenn kein Eiweiss gleichzeitig anwesend ist. Bekanntlich wird Eisenchlorid durch Kupferoxydulsalz reducirt und die Rothfärbung verschwindet daher. Ueberhaupt schlägt der Verf. dieses Verfahren zur titrirenden Bestimmung des Kupfers vor, indem man das Kupferoxydsalz durch Traubenzucker reducirt, das entstandene Oxydul in Salzsäure löst und dann so lange Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zugiebt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit Schwefelcyankaliumlösung roth färbt.

Wenn aber Eiweiss vorhanden ist, dann können weder Eisenchlorid noch die anderen sonst brauchbaren Mittel, Chromsäure, Wolframsäure und molybdänsaures Ammoniak in Anwendung kommen; aber die Jodsäure leistet dann ihre Dienste, indem sie durch das Kupferoxydul unter Abscheidung von Jod reducirt wird.

XLVIII.

Untersuchungen über das Vorkommen des Phosphors im Gusseisen und über einige Phosphormetalle.

Von

Heinrich Struve.

(Aus d. *Bullet. de l'academie de St. Pétersbourg. No. 453.*)

Obgleich die Phosphormetalle in den letzten Jahren von mehreren Chemikern untersucht worden sind, wie z. B. von Schrötter, Hvoslef, so kann nichtsdestoweniger die Untersuchung dieser Verbindungen nicht als abgeschlossen angesehen werden. Im Gegentheil, je tiefer man in diese Untersuchungen eindringt, desto weiter dehnt sich das Feld derselben aus, so dass gewiss noch mancher Chemiker diesen Verbindungen einige Zeit widmen kann, bevor alle Erscheinungen, die die Phosphormetalle darbieten, vollständig gelöst sind. Fast jeder Chemiker, der mit diesen Verbindungen arbeitete, hat, je nach den benutzten Darstellungs-Methoden, besondere Verbindungen erhalten und untersucht. Bevor wir aber nicht im Stande sind anzugeben, nach welchen bestimmten Verhältnissen sich der Phosphor mit den verschiedenen Metallen verbinden kann, ist die Untersuchung derselben nicht beendigt.

Die Richtigkeit dieser einleitenden Worte wird aus den folgenden Untersuchungen, die noch ununterbrochen fortgesetzt werden, am deutlichsten hervorgehen.

Phosphoreisen.

Das Phosphoreisen bildet unstreitig das wichtigste und interessanteste Phosphormetall wegen der bedeutungsvollen Rolle, die es im Eisen überhaupt spielt, da die Gegenwart desselben auf die Güte und Brauchbarkeit des Eisens von so bedeutendem Einfluss ist. Ein Gehalt

an Phosphor in einem Gusseisen, das seine Anwendung nur zum Guss finden soll, beeinträchtigt nicht die Güte desselben. Doch so wie aus demselben Stabeisen oder weiter noch Stahl erzielt werden soll, einerlei auf welchem Wege, so ist auf die Quantität des im Gusseisen vorkommenden Phosphoreisens sehr Rücksicht zu nehmen. Im Allgemeinen nimmt man an, dass alles Gusseisen, das durch Phosphor verunreinigt ist, zur Stabeisen- und Stahlfabrikation nicht mit Vortheil angewendet werden kann, indem schon durch einen geringen Gehalt an Phosphor die Eigenschaften derselben sehr verändert werden.

Es ist eine allbekannte Thatsache, dass der ganze Gehalt an Phosphorsäure einer Hohofenbeschickung, einerlei in welcher Verbindung die Säure angetroffen wird, sich als Phosphor im Gusseisen wiederfindet, während die Schlacken durchaus frei von derselben sind. Je nach dem Hohofenprocesse findet sich aber der Phosphor im Gusseisen in verschiedenen Verbindungen. Dieses stellt sich am deutlichsten heraus durch das Verhalten des Gusseisens zu verschiedenen Lösungsmitteln.

Behandelt man ein phosphorhaltiges Gusseisen mit Königswasser, so trifft man nach erfolgter Lösung den ganzen Gehalt an Phosphor als Phosphorsäure in der Lösung. Hat man dagegen als Auflösungsmittel des Gusseisens Salzsäure benutzt, so können drei verschiedene Fälle eintreten, nämlich:

a) der ganze Phosphorgehalt des Gusseisens befindet sich als Phosphorsäure in der Lösung;

b) nur ein aliquoter Theil des Phosphors wird in der Lösung als Phosphorsäure angetroffen, während der andere Antheil als Phosphorwasserstoffgas entwich;

c) ein Theil des Phosphors als Phosphorsäure in der Lösung, ein anderer Theil als Phosphorwasserstoffgas entwichen und noch ein Theil als Phosphoreisen in Salzsäure unlöslich.

Die Erscheinungen bleiben bei ein und demselben Gusseisen, man mag die Bedingungen zur Auflösung in Salzsäure abändern, wie man will, immer dieselben.

Aehnliche Erscheinungen treten auf, wenn man als Lösungsmittel des Eisens Jod oder Schwefelsäure anwendet.

Das Factum dieses Verhaltens des phosphorhaltigen Gusseisens zu Lösungsmitteln ist nicht neu, doch bisher war, so viel mir bekannt ist, nicht beobachtet worden, dass in diesem Verhalten ein gewisses Constantes stattfinde. Diese Erscheinung wird von Bedeutung für die Beurtheilung eines Gusseisens und für die Leitung des Hohofens, zumal wenn man Erze mit einem grösseren Phosphorgehalt zu verschmelzen hat.

Wie gesagt, war die Erscheinung der Phosphorsäure nach dem Auflösen eines phosphorhaltigen Gusseisens in Schwefel- oder Salzsäure schon vor Jahren beobachtet worden und zwar zuerst von Vauquelin*) im Jahre 1805. Bei seinen Untersuchungen von verschiedenen Gusseisen und Eisensorten aus der Bourgogne und Franche-Comté fand er nämlich, dass, wenn man ein phosphorhaltiges Eisen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, sich mit dem Wasserstoffgase auch Phosphorwasserstoffgas entwickelt. Ein anderer Theil des Phosphors befinde sich aber als Phosphorsäure in der Lösung und noch eine andere Quantität bleibe als Phosphoreisen in Schwefelsäure unlöslich nach. Nach Vauquelin sollte dabei die Concentration der Säure von Bedeutung sein und zwar so, dass, je concentrirter die Schwefelsäure, desto mehr Phosphorsäure in der Lösung.

Später finden wir diese Erscheinung von Heinrich Rose**) mit folgenden Worten erwähnt: „Hat man phosphorhaltiges Gusseisen in Salzsäure oder in Schwefelsäure aufgelöst, so ist merkwürdiger Weise der Phosphor als Phosphorsäure in der Auflösung. Ist aber Phosphoreisen gemengt im Eisen, so wird es durch nicht oxydirende

*) Gehlen's Journ. für Chemie und Physik. 1807. Bd. III. S. 376 oder *Journ. des Mines.* 1806. Vol. 20, pag. 381.

**) Heinrich Rose, Handbuch der analytischen Chemie. 1851. Bd. II, S. 762.

Säuren, wie Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure, nicht gelöst."

Weitere Angaben dieser Erscheinung sind mir nicht bekannt, geschweige ein Versuch der Erklärung dieser Thatsache.

Dieses Verhalten, das ich im Verlauf mehrerer Untersuchungen verschiedener Sorten von Roheisen und Eisen zu beobachten und zu verfolgen Gelegenheit hatte, war die erste Veranlassung zu ähnlichen Versuchen mit künstlich dargestellten Verbindungen des Phosphors mit dem Eisen, um hierdurch auf dem Wege der Vergleichung eine mögliche Erklärung dieser Erscheinung anzubahnen.

Bevor ich aber zu meinen Untersuchungen übergehe, halte ich es für nöthig erst den Weg zu beschreiben, auf welchem ich die Phosphorbestimmungen im Gusseisen ausführte.

Zur jedesmaligen Bestimmung wurden 1,5 bis 2,5 Grm. Gusseisen oder Eisen je nach den Umständen in Königswasser oder in Salzsäure aufgelöst. Die Lösung im Wasserbade abgedampft zur Abscheidung der Kieselerde, die durch Filtration getrennt wurde. Darauf die Eisenlösung, die, wenn die Auflösung des Gusseisens in Salzsäure bewirkt war, erst mit einigen Tropfen Salpetersäure zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd behandelt wurde, durch Ammoniak gefällt, das Eisenoxyd auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und nach dem Glühen dem Gewichte nach bestimmt. Hierbei wurde das Filter besonders verbrannt und gewogen. Das dem Gewichte nach bestimmte reine Eisenoxyd wurde mit kohlensaurem Natron sorgfältig gemischt, in einem Platintiegel geschmolzen und darauf die Masse mit kochendem Wasser ausgewaschen. Die vom Eisenoxyde abfiltrirte Lösung wurde mit Salzsäure übersättigt, concentrirt und mit Ammoniak im geringen Ueberschusse versetzt, um auf Thonerde zu prüfen. In allen den folgenden Analysen erhielt ich nie einen Niederschlag von Thonerde, selbst nach 24stündiger Ruhe. Darauf wurde

eine Magnesialösung hinzugegeben und der Niederschlag wie gewöhnlich gesammelt und bestimmt.

Dieser Gang der Bestimmung erlitt nur eine Abänderung, wenn das Eisen einen Gehalt von Mangan zeigte. Alsdann wurde das Eisenoxyd nach der ersten Fällung und nach dem Auswaschen wieder in Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit Ammoniak neutralisirt und das Eisenoxyd als bernsteinsaures Eisenoxyd niedergeschlagen. Dieser Niederschlag, in welchem sich der ganze Gehalt an Phosphorsäure befindet, wurde ausgewaschen und zwar zum Schluss noch mit verdünntem Ammoniak, dann getrocknet, geglüht und nun wie früher verfahren.

War bei den Analysen die Auflösung des Gusseisens in Königswasser vorgenommen, so wurde der gewogene Niederschlag der pyrophosphorsauren Magnesia auf einen Gehalt an Arsenik im Marsh'schen Apparate geprüft, denn waren überhaupt Spuren von Arsenik vorhanden, so folgten dieselben nach der Oxydation als Arseniksäure immer der Phosphorsäure nach.

Unter Befolgung dieser Methode der Phosphorbestimmung sind von mir folgende Sorten Roheisen und Eisen untersucht worden.

Gusseisen und Stabeisen vom Werke Nalibok.

Dieses dem Grafen Wittgenstein zugehörige Werk liegt im Oschmanschen Bezirk im Gouvernement Wilna und verarbeitet ein Sumpferz, das 62,91 p.C. Eisenoxyd und 3,19 p.C. Phosphorsäure enthält. Unter Anwendung von Kalk als Zuschlag und mit Holzkohlen erzielt man ein graues Gusseisen (spec. Gew. = 7,0458), das folgende Zusammensetzung hat, nämlich:

Eisen	91,54 p.C.
Phosphor	3,26 „
Silicium	2,13 „
Graphit	2,51 „
Gebundene Kohle	0,56 „
Schwefel	Spuren
	100,00 p.C.

Löst man dieses Roheisen in Salzsäure auf, so werden in der Lösung nur 1,28 p.C. Phosphor als Phosphorsäure gefunden.

Behandelte ich dagegen dieses Gusseisen mit Schwefelsäure bis jede Gasentwickelung beendigt war, so erhielt ich als Rückstand nach dem Trocknen bei 100° 14,180 p.C., in welchem enthalten waren:

Kieselerde	1,25
Eisen	4,10
Phosphor	2,21
Kohle und Wasserstoff	6,62 (als Verlust)
	14,18

Betrachten wir in diesem Rückstande nur die Quantitäten und das Verhältniss des Eisens und Phosphors, so nähern sich die Werthe sehr genau einem Phosphoreisen (Fe_2P), nämlich:

			Berechnet.	Gefunden.
2 Aeq.	Eisen	56,00	64,34	64,99
1 „	Phosphor	31,03	35,66	35,01
		87,03	100	100

Hieraus müsste man den Schluss ziehen, dass 2,21 p.C. Phosphor im Gusseisen als ein zweifach Eisen-Phosphor enthalten sind, während 1,05 p.C. Phosphor in einer anderen Verbindung in demselben vorkommt.

Andere Erscheinungen traten aber ein, als ich dieses Gusseisen durch Jod auflöste, genau nach den Angaben von Morfitt und Booth*). Ich gebe hier den ganzen Gang der Analyse.

1,703 Grm. Gusseisen wurden mit 10 Grm. Jod und Wasser in einem kleinen Kolben behandelt, wobei jede Temperaturerhöhung vermieden wurde. Am folgenden Tage wurde das Ungelöste in einer Reibschale zerrieben, um so die noch im Innern vorhandenen unangegriffenen Kerne des Gusseisens wieder in Freiheit zu setzen. Darauf wieder Alles in den Kolben zurückgegeben und noch 5 Grm. Jod hinzugefügt. Wieder nach 24 Stunden das Zerreiben wiederholt und dann noch 3 Grm. Jod eingewogen. Am folgenden Tage schien die Einwirkung beendigt, indem im Kolben noch freie Jodstücke vorhanden waren und beim Zerreiben keine festen Partikeln mehr beobachtet werden konnten. Jetzt wurde das Unlösliche

*) Dies. Journ. LXXI, 30 u. 101.

auf einem gewogenen Filter gesammelt und mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen bis im Filtrat keine Reaction auf Eisen mehr eintrat. Da auf dem Filter noch freies Jod vorhanden war, so wurde das fernere Auswaschen mit einer verdünnten Kalilösung vorgenommen und später diese durch heisses Wasser ausgewaschen. Darauf das Filter getrocknet und nach dem Wägen 0,180 Grm. als Rückstand erhalten. Nach dem Glühen im Platintiegel bildete sich eine braune geschmolzene Masse = 0,149 Grm., aus welcher erhalten wurden:

Kieselerde	0,020
Eisenoxyd	0,110
Phosphorsäure	0,019
	0,149

Da sich im kohlehaltigen Rückstande = 0,180 Grm. das Eisen mit dem Phosphor als Phosphoreisen verbunden findet, so besteht es aus:

Kieselerde	0,020	
Eisen	0,077	
Phosphor	0,008	
Kohle	0,075	(als Verlust)
	0,180	

Die Kieselerde darf aber hier nicht mit in Betracht gezogen werden, da ein Theil derselben beim Auswaschen mit Kalilösung und heissem Wasser ausgezogen war. Somit erhielt ich aus 1,708 Grm. Gusseisen als unlöslichen Rückstand:

Eisen	0,077	4,50 p.C.
Phosphor	0,008	0,46 „
Kohle	0,075	4,39 „
		9,35 p.C.

Dieses Gusseisen wird auf dem Werke selbst auf Stabeisen verarbeitet unter Zusatz von Kalk bei möglichst niedriger Temperatur, die erst gegen Ende der Operation bedeutend gesteigert wird. Das so erhaltene Stabeisen hat folgende Zusammensetzung:

Eisen	98,55
Phosphor	0,68
Silicium	0,13
Kohle	0,64
Schwefel	Spuren
	100

Löst man nun dieses in Salzsäure auf, so findet man in der Lösung 0,55 p.C. Phosphor als Phosphorsäure.

Dieses Puddeleisen wird darauf noch einmal zu Packete gelegt und im Schweissofen behandelt. Das jetzt erhaltene Stabeisen kommt in den Handel und hat folgende Zusammensetzung:

Eisen	99,27 p.C.
Phosphor	0,55 „
Kohle	0,06 „
	99,88 p.C.

Nach der Auflösung in Salzsäure erhält man 0,40 p.C. Phosphor aus der Lösung.

Englisches Gusseisen.

Diese Probe stammte von einer geplatzten Kanone des englischen Dampfschiffes Tiger her, aus der Zeit des Krimmschen Krieges. Dieses Gusseisen war ein schön graues mit ausgebildeten Blättern; spec. Gew. = 6,8586.

Die Zusammensetzung desselben ergab sich als folgende:

Eisen	94,58
Mangan	0,69
Phosphor	0,71
Silicium	1,16
Kohle	2,95
Schwefel	Spuren
	100,00

Aus der Auflösung in Salzsäure erhielt ich 0,43 p.C. Phosphor als Phosphorsäure.

Gusseisen von Arppe in Finnland).*

Das Eisenwerk des Herrn Arppe liegt im Kuopioschen Kreise im Bezirke Tohmajärvi, unweit des Dorfes Wärtsilä. Der Hohofen besitzt eine Höhe von 41½ Fuss und im Kohlensack eine Breite von 10½ Fuss und ist seit 1852 in Thätigkeit. In demselben werden Seeerze mit einem Zusatze von Sumpferzen verschmolzen, die im Mittel

*) Отчетъ о занятіяхъ Лабораторіи Департамента Горныхъ и Соляныхъ Дѣлъ за 1855 и 1856 года. S. 38.

40 bis 50 p.C. Eisen enthalten. Das Erz wird unter Zusatz von Kalkstein mit Holzkohlen und Holz, unter Anwendung von heisser Gebläse-Luft bis zu 180° C. verschmolzen. Das wöchentliche Quantum Gusseisen beträgt ungefähr 4000 Pud. Das Roheisen ist ein graues feinkörniges und wird grösstentheils nach St. Petersburg hin verführt, um dort theils zum Guss, theils zur Stabeisenfabrication verwendet zu werden.

Seit den letzten Jahren hat sich dieses Werk noch bedeutend vergrössert durch den Ankauf eines zweiten Werkes Möhko und durch die Anlage eines grossen Walzwerkes, das mit dem nächsten Jahre in Thätigkeit kommen soll.

Eine Probe dieses Gusseisens zeigte folgende Zusammensetzung:

Eisen	89,13	p.C.
Mangan	3,00	„
Phosphor	0,41	„
Silicium	4,64	„
Kohle	2,82	„
	100,00	p.C.

Spuren von Arsenik, Schwefel, Thonerde konnten in demselben nicht aufgefunden werden.

Nach der Auflösung in Salzsäure fand ich in der Lösung 0,36 p.C. Phosphor als Phosphorsäure, somit dieselbe Quantität wie in obiger Analyse.

Gusseisen vom Werke St. Annae.

Dieses Eisenwerk, im Bezirk Suojärvi im Kuopioschen Kreise belegen, gehörte bis vor wenigen Jahren dem Hrn. Gromow, ist aber seit dem letzten Kriege von der Regierung angekauft worden. Es werden dort auch Seeerze verschmolzen und ein graues Gusseisen erzielt, das folgende Zusammensetzung hat:

Eisen	94,72	p.C.
Mangan	Spuren	
Phosphor	0,82	„
Silicium	1,44	„
Kohle	3,02	„
	100,00	„

Nach dem Auflösen dieses Gusseisens in Salzsäure waren in der Lösung 0,67 p.C. Phosphor als Phosphorsäure.

Gusseisen von Kertsch in der Krimm.

In der tertiären Schichte der Umgebungen von Kertsch und auf der Halbinsel Taman findet man ein reichhaltiges Brauneisensteinlager, das durch seinen grossen Reichthum an Versteinerungen und durch das Vorkommen von theils derbem, theils krystallisirtem Vivianit bekannt ist. Obgleich man schon a priori durch das Auftreten dieser Phosphate bestimmen konnte, dass aus einem solchen Brauneisensteine nur ein sehr phosphorhaltiges Roheisen zu gewinnen sei, so richtete doch nichts desto weniger zu Ende der vierziger Jahre die Regierung ihre Aufmerksamkeit auf dasselbe, in der Absicht dort, wenn irgend möglich, ein Eisenwerk anzulegen, was der Lage wegen von grosser Bedeutung für die ganze Krimm gewesen wäre.

Es wurden dort viele Versuche im Kleinen und im Grossen ausgeführt, die aber nicht zum gewünschten Ziele führten.

Bei Kertsch wurde Alles durch den Krimmschen Krieg unterbrochen, indem die Engländer alle dortigen Anlagen völlig zerstörten. Später nach dem Frieden ist diese Sache nicht wieder in Anregung gebracht worden.

Im Jahre 1853*) waren von dorther dem Laboratorium des Departements des Berg- und Salinen-Wesens verschiedene Proben Erz aus den verschiedenen Gruben und Roheisen zur Untersuchung eingeschickt.

Die Proben stammten aus der Grube Kamysch-Burunsk und der Katelerschen Grube und drei derselben zeigten folgende Zusammensetzung:

---

*) Отчетъ о занятіяхъ Лабораторіи Д. Г. и С. Д. за 1853 года. S. 2.

Eisenoxyd	65,60	54,62	47,00
Manganoxyd	—	7,54	15,51
Kieselerde	13,62	14,67	12,80
Thonerde	1,89	1,66	1,25
Kalkerde	—	0,72	1,37
Magnesia	—	0,65	1,09
Wasser	16,57	16,31	18,09
Phosphorsäure	2,80	2,71	2,19
Schwefelsäure	0,50	0,26	0,26
	100,98	99,14	99,56

Bei Versuchen im Kleinen auf trocknem Wege wurden aus diesen Erzen folgende Quantitäten Gusseisen erhalten, nämlich:

44,70 p.C. 41,19 p,C. 33,14 p.C.

Aus diesen Erzen wurde unter Anwendung eines Zusatzes von Kalkstein und bei Benutzung von Anthracit aus dem Donetz'schen Bassin im Hohofen ein weisses, sehr sprödes Roheisen gewonnen. Spec. Gew. desselben = 7,4999. Die Zusammensetzung desselben ergab sich aus der Untersuchung zweier zu verschiedenen Zeiten genommenen Proben als folgende:

	a.	b.
Eisen	93,37 p.C.	94,49 p.C.
Mangan, Schwefel, Arsenik	Spuren.	Spuren.
Phosphor	2,24 p.C.	2,65 p.C.
Silicium	0,71 „	1,09 „
Kohle	3,68 „	1,90 „
	100,00 p.C.	100,13 p.C.

Die zweite Probe (b) dieses Gusseisens wurde auch mit anderen Lösungsmitteln behandelt und führte zu folgenden Resultaten:

Nach der Auflösung in Salzsäure fand ich in der Lösung 2,50 p.C. Phosphor als Phosphorsäure, was so genau als man nur wünschen kann, mit der Bestimmung in der Analyse b übereinstimmt.

Sehr verschieden hiervon waren aber die Erscheinungen, als die Auflösung in Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt wurde. Ich erhielt dann 21,80 p.C. als unlöslichen Rückstand, der bestand aus:

Kieselerde	1,22
Eisen	15,12
Phosphor	1,55
Kohle und Wasserstoff	3,91
	21,80

Aus der Lösung wurden erhalten:

Kieselerde	0,34 p.C.
Eisen	79,39 „
Phosphor	1,13 „
	80,86 p.C.

Aus der Vereinigung dieser beiden Theile der Analyse ergiebt sich dann folgende Zusammensetzung des Gusseisens:

Eisen	94,51	
Phosphor	2,68	
Kieselerde	0,89	
Kohle	1,92	(als Verlust)
	100,00	

ein Resultat, das mit der Haupt-Analyse b auf eine merkwürdige Weise übereinstimmt.

Behandelte ich dagegen dieses Gusseisen mit Jod in der Art, wie oben schon angeführt war, so ergaben sich folgende Erscheinungen: 1,954 Grm. Gusseisen in kleinen Stücken wurden mit 10 Grm. Jod behandelt. Nach 20stündiger Einwirkung der Rückstand zerrieben und noch 6 Grm. Jod hinzugefügt. Nach 24 Stunden schien die Einwirkung beendigt, indem beim Zerreiben kein fester Rückstand beobachtet werden konnte und ausserdem noch freies Jod vorhanden war. Wie früher der Rückstand darauf gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Dieser Rückstand = 0,211 Grm. von braunschwarzer Farbe, entwickelte, so wie man ihn mit Salzsäure befeuchtete, Wasserstoffgas. Beim Auswaschen mit Kalilösung fand keine Gasentwickelung statt.

Nach dem Glühen dieses Rückstandes im Platintiegel auf einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge erhielt ich eine geschmolzene dunkelbraune Masse = 0,1428 Grm., die folgende Zusammensetzung zeigte:

Kieselerde	0,0150
Eisenoxyd	0,1024
Phosphorsäure	0,0250
	0,1424

Im Rückstande = 0,211 Grm. befindet sich aber das Eisen in Verbindung mit Phosphor als Phosphoreisen. Die gefundene Quantität Kieselerde muss ausser Acht gelassen werden, da ein Theil derselben schon beim Auswaschen mit Aetzkali dem Niederschlage entzogen war. Unter Annahme dieses Verhältnisses hat der in Jod unlösliche Rückstand folgende Zusammensetzung:

Kieselerde	0,0150	
Eisen	0,0713	
Phosphor	0,0111	
Kohle	0,1136	(als Verlust)
	0,2110	

Somit unter Vernachlässigung der Kieselerde sind im Gusseisen von Kertsch als in Jod unlösliche Substanzen enthalten:

Eisen	3,65	p.C.
Phosphor	0,57	„
Kohle	5,81	„
	10,03	p.C.

Aus diesen Untersuchungen schon jetzt über die Art und Weise des Vorkommens des Phosphors im Gusseisen einen bestimmten Schluss ziehen zu wollen, wäre gewiss voreilig, und das veranlasste mich zuerst noch das Verhalten von künstlich dargestelltem Phosphoreisen zu verschiedenen Lösungsmitteln zu untersuchen.

Phosphoreisen durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf phosphorsaures Eisenoxyd.

Fällt man eine Lösung von Eisenchlorid durch einen Ueberschuss von phosphorsaurem Natron bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man einen gelblich gefärbten voluminösen Niederschlag, der sich schwer absetzt und noch schwerer auswaschen lässt. Dieser Niederschlag enthält nach dem Trocknen an der Luft noch 7 Aeq. oder 29,43 p.C. Wasser, die bei schwachem Erhitzen entweichen, wobei die Farbe in eine dunklere braune übergeht. Die Zusammensetzung ist folgende:

		Berechnet.	Gefunden.
1 Aeq. Eisenoxyd	80,00	52,97	52,54
1 „ Phosphorsäure	71,03	47,03	47,46
	151,03	100,00	100,00

Glüht man diese wasserfreie Verbindung in einem Strome von getrocknetem Wasserstoffgas in einer Glasröhre vermittelst einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge, so entweicht Wasser und das Salz nimmt eine weisse Farbe an. Bei dieser Einwirkung geht das phosphorsaure Eisenoxyd in ein Eisenoxydulsalz von folgender Zusammensetzung über:

2 Aeq.	Eisenoxydul	72,00	50,33
1 „	Phosphorsäure	71,03	49,67
		143,03	100,00

Hiernach müssen 100 Theile des wasserfreien phosphorsauren Eisenoxyds 94,70 Theile des Eisenoxydulsalzes geben, während der Versuch 94,98 Theile gab.

Behandelt man dagegen das Eisenoxydsalz in einer Porcellanröhre auf einem Porcellannachen in der Weissglühhitze mit trocknem Wasserstoffgase, so schreitet die Reduction weiter vor sich, und es entweichen neben Wasser noch Phosphorwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphor, während das Salz in ein Phosphormetall übergeht.

Wenn man zu einer solchen Reduction ungefähr 2 bis 3 Gramme der wasserfreien Verbindung anwendet, so ist die Einwirkung des Wasserstoffgases ungefähr nach 4 Stunden beendigt, wobei aber Bedingung ist, dass die Röhre immer in der hellsten Weissglühhitze gehalten werden muss.

In einem quantitativen Versuche fand ich, dass 0,889 Grm. des wasserfreien phosphorsauren Eisenoxyds 0,489 oder 55,01 p.C. als Rückstand gaben.

Solche Reductionen habe ich zu verschiedenen Malen ausgeführt und fand durch Analysen, dass die Zusammensetzung dieses Phosphoreisens annähernd immer dieselbe ist. In 3 Analysen mit verschiedenem Material ausgeführt erhielt ich folgende Bestimmungen:

				Mittel.
Eisen	71,89	72,20	71,00	71,67
Phosphor	28,00	27,78	29,12	28,30
	99,89	99,98	100,12	99,97

Dieses so dargestellte Phosphoreisen bildet eine grauweisse, metallisch glänzende, unmagnetische, ungeschmol-

zene Masse, die an der Luft sich nicht verändert. Von Salpetersäure oder noch besser von Königswasser wird es in der Wärme mit Leichtigkeit aufgelöst und der ganze Gehalt an Phosphor findet sich als Phosphorsäure in der Lösung. Von Salzsäure wird es sehr langsam aufgelöst, so dass man im ersten Augenblicke zur Annahme hingezogen wird, dass es in Salzsäure unlöslich sei. Nach erfolgter Auflösung in Salzsäure findet sich aber ein bestimmter Antheil des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt, während der andere Theil als Phosphorwasserstoffgas entweicht. Um diese Erscheinung näher zu untersuchen, wurde folgender Versuch ausgeführt:

0,4245 Grm. des fein zerriebenen Phosphoreisens wurden in einem Setzkolben auf der Sandkapelle mit concentrirter Salzsäure in der Wärme behandelt. Die Auflösung erfolgte sehr langsam, so dass die Digestion 5 Tage lang ununterbrochen fortgesetzt werden musste. Nachdem die Lösung erfolgt war, wurde das Eisenoxyd = 0,4372 Grm. und die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia = 0,2134 Grm. bestimmt.

Somit gingen in Auflösung über:

Eisen	0,3060	72,09 p.C.
Phosphor	0,0596	14,05 „
		86,14 p.C.

Aus diesem Resultate muss ich folgern, dass bei Auflösung dieses Phosphoreisens in Salzsäure nur die Hälfte des Phosphors zu Phosphorsäure oxydirt wird, während die andere Quantität Phosphor als Phosphorwasserstoffgas entweicht.

Versucht man aus obigen quantitativen Analysen eine chemische Formel für dieses Phosphoreisen abzuleiten, so nähert es sich einer Verbindung von:

8 Aeq.	Eisen	224,00	70,64
3 „	Phosphor	93,03	29,36
		317,03	100

Unter Annahme dieser Formel müssen 100 Theile phosphorsaures Eisenoxyd 55,42 Theile Phosphoreisen geben, während im oben angeführten Versuche 55,01 erhalten wurden.

Hiernach liesse sich die Einwirkung des Wasserstoffgases folgendermaassen veranschaulichen, nämlich:

$4(Fe_2O_3, PO_5) + H$ geben zuerst $4(2FeO, PO_5) + 4HO$ und ferner

$4(2FeO, PO_5) + H$ zerfallen in $Fe_8P_2 + PO_5 + 21HO$,

von welchen die Phosphorsäure unter Einwirkung von Wasserstoffgas in der Weissglühhitze fernere partielle Reduction erleidet.

Die quantitative Zusammensetzung und das Verhalten dieses Phosphoreisens zu Salzsäure unterscheidet sich durchaus von den schon früher von anderen Chemikern beschriebenen Verbindungen des Phosphors mit Eisen. So beschrieb Berzelius*) ein Phosphoreisen:

4 Aeq.	Eisen	112,00	78,30
1 „	Phosphor	31,03	21,70
		143,03	100

das er durch Glühen von phosphorsaurem Eisenoxydul mit ¼ Kienruss erhielt. Diese Verbindung soll sich nur in concentrirter Salpetersäure und Salpetersalzsäure beim Erhitzen lösen.

Später erhielt Heinrich Rose**) ein Phosphoreisen:

3 Aeq.	Eisen	84,00	57,51
2 „	Phosphor	62,06	42,49
		146,06	100

durch Leiten von Phosphorwasserstoffgas über schwach erhitzten Schwefelkies. Diese Verbindung soll sich nicht in concentrirter Salzsäure lösen.

Im Jahre 1849 beschrieb Schrötter***) eine Reihe von Phosphormetallen, welche durch unmittelbare Einwirkung von Phosphordämpfen auf die Metalle erhalten wurden. Unter anderen auch ein Phosphoreisen:

2 Aeq.	Eisen	56,00	64,34
1 „	Phosphor	31,03	35,66
		87,03	100

*) Gmelin's Handbuch der Chemie. 1844. B. 3. S. 209.

**) Ebend. S. 210.

***) Wien. Acad. Ber. 1849, Mai. S. 301, oder Jahresbericht f. 1849, S. 246.

Dieselbe Methode benutzte im Jahre 1856 Hvoslef*) und erhielt dieselbe Verbindung. Er zeigte ferner, dass durch geeignetes Umschmelzen von Fe_2P Phosphor entweiche, während die Verbindung (Fe_6P) nachbleibe, nämlich:

6 Aeq.	Eisen	168,00	84,41
1 „	Phosphor	31,03	15,59
		199,03	100

Von beiden giebt Hvoslef an, dass sie weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen würden.

Die erstere dieser beiden Phosphorverbindungen habe ich genau nach den Angaben von Hvoslef nachgemacht, erhielt ein unmagnetisches Phosphoreisen, das folgende procentige Zusammensetzung zeigte, nämlich:

Eisen	64,25
Phosphor	35,98
	100,23

Diese Zahlen stimmen mit denen von Hvoslef durchaus überein. Dieses Phosphoreisen wird von Jod, selbst wenn es damit mehrere Tage hindurch in Berührung ist, nicht angegriffen. Salpetersäure löst es aber nach und nach in der Wärme vollständig auf und ebenso Salzsäure. Um die Erscheinungen beim Auflösen in concentrirter Salzsäure genauer zu verfolgen, wurden zwei quantitative Versuche ausgeführt. Die Auflösung in Salzsäure erfolgt hier ebenso langsam wie bei dem früher beschriebenen Phosphoreisen, so dass zur Lösung von 0,2 bis 0,3 Grm. Phosphoreisen die Digestion gegen 5 Tage lang fortgesetzt werden musste, wobei aber ein Kochen der Säure durchaus nicht erforderlich ist. In den zwei Versuchen wurden aus der Lösung 21,37 p.C. und 20,81 p.C., im Mittel 21,09 p.C. Phosphor als Phosphorsäure erhalten. Diese Quantität Phosphor verhält sich zu dem ganzen Phosphorgehalte von 35,66 p.C. sehr genau wie 3 : 5.

Phosphoreisen durch Reduction mit Kohle.

In einem mit reiner Zuckerkohle ausgefütterten hessischen Tiegel wurden 10 Grm. des wasserfreien phos-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 99 u. dies. Journ. LXX, 149.

phorsauren Eisenoxyds der Reduction unterworfen. Während 1¼ Stunden wurde der Tiegel der heftigsten Hitze im Gebläseofen ausgesetzt. Nach dem Erkalten des Tiegels fand ich im Innern desselben eine Kugel von phosphorhaltigem Gusseisen. Dieses Eisen zeigte eine graue Farbe, sehr brüchig, auf den krystallinischen Bruchflächen farbig angelaufen, sehr schwach magnetisch. In Königswasser ziemlich leicht löslich, in Salzsäure nach langem Kochen vollständig löslich.

Analyse I. 0,305 Grm. Phosphoreisen wurden in Königswasser aufgelöst und gaben:

Eisen	0,2325	oder	76,23 p.C.
Phosphor	0,0715	„	23,44 „
	0,3040	oder	99,67 p.C.

Analyse II. ausgeführt von Hrn. Titow. 0,3065 Grm. wurden während 4 Tage mit concentrirter Salzsäure gekocht, bis Alles aufgelöst war, und aus der Lösung dann erhalten:

Eisen	0,2352	oder	76,72 p.C.
Phosphor	0,0369	„	12,03 „
	0,2721	oder	88,75 p.C.

Aus dem Vergleich dieser beiden Analysen ergiebt sich, dass durch die Auflösung dieses Phosphoreisens in Salzsäure nur die Hälfte des Phosphorgehalts zu Phosphorsäure oxydirt wird.

Betrachtet man diese Resultate mit der Zusammensetzung des zur Reduction benutzten phosphorsauren Eisenoxydes, nämlich mit:

2 Aeq.	Eisen	56,00	37,08 p.C.
1 „	Phosphor	31,03	20,54 „
8 „	Sauerstoff	64,00	42,38 „
		151,03	100,00 p.C.

so hätte man, wenn bei der Reduction durch die Einwirkung der Kohle nur der Sauerstoff ausgeschieden wäre, 57,62 Theile Phosphoreisen (Fe_2P) erhalten müssen. Diesem ist aber nicht so, indem die Resultate der ersten Analyse belegen, dass ein Theil des Phosphors mit ausgeschieden ist. Die Zusammensetzung dieses Phosphoreisens nähert sich am besten der von Berzelius beschrie-

benen Verbindung Fe_4P, deren Zusammensetzung schon früher angegeben worden ist.

Zugleich mit diesem Reductionsversuche wurde ein anderer ausgeführt, in welchem Vivianitpulver mit Eisenoxyd gemengt genommen wurde. Das so erhaltene phosphorhaltige Roheisen hatte eine weisse Farbe, sehr hart und stark magnetisch. Die Zusammensetzung desselben war folgende, wo die Oxydation durch Königswasser bewirkt war, nämlich:

Eisen	85,75
Phosphor	14,25
	100,00

Nach der Auflösung in Salzsäure, die sehr langsam erfolgte, wurde in der Lösung gefunden:

Eisen	85,10
Phosphor	8,14
	93,24

Phosphornickel.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Nickeloxyd bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Ueberschuss von phosphorsaurem Natron gefällt, so erhält man einen zarten, bläulich weissen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen an der Luft seine Farbe nicht verändert. Beim schwachen Erwärmen geht die Farbe in eine röthliche über, bei höherer Temperatur in eine hellgelbe und nach längerem Glühen in eine dunkelbraune ohne irgend einen Gewichtsverlust dabei zu erleiden.

Die Analyse der wasserfreien Verbindung führte zu folgender Zusammensetzung:

			Gefunden.
5 Aeq. Nickeloxyd	147,70	56,93	57,27
2 „ Phosphorsäure	71,03	43,07	42,73
	218,73	100	100

Behandelt man dieses Salz, wie oben, in einer Porcellanröhre mit Wasserstoffgas, so erhält man von 1,460 Grm. phosphorsauren Nickeloxyds 0,744 Grm. oder 57,81 p.C. Phosphornickel unter denselben Erscheinungen wie beim Eisen.

Hiernach lässt sich diese Zersetzung folgender Art veranschaulichen, nämlich:

4 Aeq. $(5NiO, 2PO_5)$ zerfallen in $5(Ni_4P) + PO_5 + 25HO$, wonach 56,55 p.C. erhalten werden mussten.

Der Controlle wegen wurde das erhaltene Phosphornickel analysirt. Es gaben 0,320 Grm. nach dem Auflösen in Königswasser 0,3144 Grm. Nickeloxyd und 0,242 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Demnach enthalten 0,320 Grm.

Nickel	0,2473	oder 77,28 p.C.*)
Phosphor	0,0675	„ 21,09 „
	0,3148	oder 98,37 p.C.

Die Berechnung verlangt:

4 Aeq.	Nickel	118,16	79,20 p.C.
1 „	Phosphor	31,03	20,80 „
		149,19	100,00 p.C.

Dieses Phosphornickel besitzt eine weissgraue Farbe, ist stark metallglänzend, in Königswasser und Salpetersäure löslich, doch in Salzsäure unlöslich.

Bisher kannte man nur folgende zwei Verbindungen des Nickels mit dem Phosphor, nämlich:

Pelletier u. Lampadius.	H. Rose u. Schrötter.
NiP	Ni_3P

Diese letztere Verbindung wurde von H. Rose durch Behandlung von phosphorsaurem Nickeloxyd $(3NiO, PO_5)$ mit Wasserstoffgas erhalten, während Schrötter dieselbe Verbindung durch unmittelbares Verbrennen von Nickel in Phosphordampf erhielt.

Phosphormangan.

In meiner Mittheilung**) „Ueber die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure auf trocknem Wege" zeigte ich, dass das pyrophosphorsaure Manganoxydul beim Glühen im Strome von Wasserstoffgas nur $\frac{1}{8}$ seines Phosphorsäure-Gehalts verlieren kann.

---

*) Die Bestimmung des Nickels ist hier mit einem Fehler behaftet, der sich durch einen Zufall eingeschlichen hat.

**) Siehe den nachfolgenden Aufsatz p. 345.

Aus diesem Grunde musste, um aus dieser Verbindung auch ein Phosphormetall zu erhalten, ein stärkeres Reductionsmetall in Anwendung genommen werden. Dieses findet man in der Kohle, indem man das trockne Salz, ebenso wie beim phosphorsauren Eisenoxyde angegeben worden ist, glüht. Nach dem Erkalten des Tiegels fand ich in demselben das Phosphormangan immer zu einer Kugel zusammengeschmolzen, die aber mehr oder weniger von einer grüngefärbten krystallinischen Schlacke umgeben war. Diese Schlacke, deren Zusammensetzung ich auch weiter unten anführe, lässt sich mit Leichtigkeit von der Kugel trennen. Diese Reduction des phosphorsauren Manganoxyduls ist von mir 6 Mal wiederholt worden und immer mit denselben Erscheinungen.

Das so erhaltene Phosphormangan bildet eine dem grauen Gusseisen ähnliche Masse, sehr spröde, an der Luft unveränderlich. Von Salzsäure und Schwefelsäure wird sie nur theilweise aufgelöst. In Königswasser ist das Phosphormangan leicht löslich und wirft man es als feines Pulver in Königswasser, so verbrennt es augenblicklich mit hellem Glanze unter Ausstossung von weissen Dämpfen.

Behandelt man es in einem Kolben mit Jod und Wasser, so wird es rasch vollständig aufgelöst und in der Lösung befindet sich der ganze Gehalt des Phosphors als Phosphorsäure.

Die Zusammensetzung dieses Phosphormangans wurde durch folgende Analysen bestimmt.

I. 0,567 Grm. Phosphormangan wurden in Königswasser gelöst und gaben 0,654 Grm. Manganoxydoxydul oder 0,4327 Grm. Mangan und 0,613 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 0,1393 Grm. Phosphor.

II. 0,593 Grm. Phosphormangan von einer anderen Darstellung gaben 0,576 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 0,161 Grm. Phosphor.

III. Zu dieser und der folgenden Analyse, die von Hrn. Titow ausgeführt wurden, wurde ein Phosphormangan von ein und derselben Darstellung benutzt.

Aus 0,623 Grm. Phosphormetall wurden nach der

Lösung in Königswasser 0,673 Grm. Manganoxydoxydul oder 0,4853 Grm. Mangan erhalten.

IV. 0,673 Grm. des Phosphormetalls wurden in zerkleinertem Zustande mit Salzsäure behandelt, und nach ununterbrochener Digestion von 3 Tagen blieben 0,102 Grm. oder 15,15 p.C. als unlösliches Pulver nach, die sich auch bei erneuerter Digestion mit Salzsäure nicht auflösten. Hiernach zerfällt die Analyse in zwei Theile, nämlich:

α) 0,571 Grm. des in Salzsäure gelösten Phosphormangans gaben 0,614 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,4427 Grm. Mangan und 0,062 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia oder 0,0173 Grm. Phosphor.

β) 0,102 Grm. des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes gaben nach der Auflösung in Königswasser 0,104 Grm. Manganoxydoxydul oder 0,0730 Grm. Mangan.

Die Zusammenstellung dieser Analysen führt zu folgender procentischen Zusammensetzung;

	I.	II.	III.	IV.		
				α	β	α+β
Mangan	76,31	72,90	77,90	77,53	73,53	77,65
Phosphor	24,56	27,10	22,10	3,03	26,47	22,35
	100,87	100	100	80,56	100	100

Versuche ich aus diesen Resultaten eine chemische Formel abzuleiten, so glaube ich den Schluss ziehen zu müssen, dass bei der Reduction des pyrophosphorsauren Manganoxyduls durch Kohle im Kohlentiegel je nach den Umständen, bald Mn_3P, bald Mn_4P, bald Gemenge beider Verbindungen entstehen können.

Die Berechnung ergiebt für diese beiden Verbindungen folgende Werthe:

3 Aeq. Mangan	82,74	72,71	4 Aeq. Mangan	110,32	78,05
1 „ Phosphor	31,03	27,29	1 „ Phosphor	31,03	21,95
	113,77	100		141,35	100

Unter Annahme dieser Verbindungen würde man dann, gestützt auf obige Analysen, zu folgenden Schlüssen geneigt sein:

a) Das zur Analyse I benutzte Phosphormangan stimmt gut mit einer Verbindung von $Mn_3P + Mn_4P$ überein, die in 100 Theilen enthält:

Mangan	75,67
Phosphor	24,33
	100

b) Das Phosphormangan der Analyse IV einer Formel Mn_3P.

c) Aus der Vereinigung der Analysen III und IV muss man folgern, dass das Phosphormangan ein Gemenge von beiden Verbindungen gewesen ist und zwar durch folgende Formel darstellbar: $Mn_3P + 4\frac{1}{2}Mn_4P$. Alsdann müsste die Verbindung Mn_3P in Salzsäure unlöslich sein, während sich Mn_4P langsam in der Säure auflöst. Unter dieser gewiss gewagten Annahme müssten nach jener Formel 15,17 p.C. Phosphormangan (Mn_3P) in Salzsäure unlöslich nachbleiben, während der Versuch 15,15 p.C. ergab. Die procentische Zusammensetzung eines solchen Phosphormangans berechnet sich als folgende:

Mangan	77,24
Phosphor	22,76
	100

Zahlenwerthe, die mit den in der Analyse erhaltenen sehr gut übereinstimmen.

d) Bei der Auflösung des Phosphormangans (Mn_4P) in Salzsäure entweicht der grösste Antheil des Phosphors als Phosphorwasserstoffgas.

Von den Verbindungen des Mangans mit dem Phosphor kannte man bisher nur eine, nämlich Mn_6P. Diese erhielt Schrötter durch unmittelbares Zusammenschmelzen von metallischem Mangan mit Phosphor. Diese Verbindung soll in Salzsäure unlöslich, in Salpetersäure aber löslich sein.

Die das Phosphormangan umgebende Schlacke bildet eine grüne krystallinische Masse, die durch wiederholtes Umschmelzen im Kohlentiegel keine fernere Reduction erleidet. Sie ist in verdünnten Säuren selbst bei gewöhnlicher Temperatur bis auf Spuren eines schwarzen Pulvers vollständig auflöslich, wobei sich kleine Quantitäten von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas entwickeln. Die Zusammensetzung dieser Schlacke ist nach zwei Analysen folgende:

	I.	II.
Manganoxydul	70,75 p.C.	80,49 p.C.
Phosphorsäure	30,95 „	
	101,70 p.C.	

Aus diesen Resultaten ergiebt sich, dass diese Schlacke von keiner constanten Zusammensetzung zu sein scheint und von mehr oder weniger basischen phosphorsauren Manganoxydul-Verbindungen gebildet wird, die durch kleine Qantitäten Phosphormangan verunreinigt werden. Versucht man aus den Resultaten der ersten Analyse eine Formel abzuleiten, so nähert man sich einer Verbindung von:

5 Aeq. Manganoxydul	177,90	71,47
1 „ Phosphorsäure	71,03	28,53
	248,93	100,00

Die Erscheinung, dass sich das phosphorsaure Manganoxydul bei Gegenwart von Kohle selbst in der grössten Hitze des Gebläseofens nicht vollständig zu Phosphormangan reduciren lässt, ist von Interesse für die Stabeisengewinnung aus einem phosphorhaltigen Roheisen. Es erklärt sich hierdurch die günstige Anwendung und Einwirkung des Manganhyperoxyds. Hat man nämlich ein phosphorhaltiges Gusseisen bei möglichst niedriger Temperatur im Puddlingsofen eingeschmolzen, und setzt dann unter beständigem Umrühren Braunstein hinzu, so wird der Phosphor des Roheisens zu Phosphorsäure oxydirt, die sich mit dem Manganoxydul verbindet. Haben sich diese basischen Verbindungen gebildet und abgeschieden, so erleiden dieselben fernerhin keine Reduction, wenngleich die Temperatur im Ofen bedeutend gesteigert wird.

XLIX.

Ueber die Umwandlung der Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure auf trocknem Wege.

Von

Heinrich Struve.

(Aus d. *Bullet. de l'academie de St. Pétersbourg. t. I. p. 239.)*

Die Ueberführung der pyro- oder 2-basischen phosphorsauren Salze in die entsprechenden 3-basischen Verbindungen konnte bis jetzt nur auf nassem Wege erreicht werden, indem man diese Salze entweder mit Wasser oder mit verdünnten Säuren längere Zeit kochte.

Dasselbe Resultat kann man aber auch auf trocknem Wege erreichen und zwar durch Glühen, in einem Strome von Wasserstoffgas. Diese Thatsache, die so viel mir bekannt, früher nicht beschrieben und beobachtet war, soll der Inhalt folgender Mittheilung sein.

Betrachtet man im Allgemeinen die Einwirkung des Wasserstoffgases bei höherer Temperatur auf alle phosphorsaure Salze, so treten hier je nach dem Metalloxyde, das mit der Phosphorsäure verbunden ist, 3 verschiedenartige Erscheinungen ein.

Erstens. Lässt sich das Metalloxyd im freien Zustande durch Glühen reduciren, so tritt bei Behandlung der entsprechenden phosphorsauren Salze mit Wasserstoffgas bei hoher Temperatur eine vollständige Reduction ein, wobei Wasser, Phosphorsäure und verschiedene andere Verbindungen derselben entweichen.

Zweitens. Gehört das mit der Phosphorsäure verbundene Metalloxyd zu der Gruppe von Oxyden, die durch blosses Glühen nicht reducirt werden können, dagegen aber leicht unter Mitwirkung von Wasserstoffgas, so bil-

den sich beim Glühen dieser phosphorsauren Salze in einem Strome von Wasserstoffgas Phosphormetalle, während Wasser und verschiedene Phosphorverbindungen entweichen.

Drittens. Der dritte und letzte Fall ist der, dass das mit der Phosphorsäure verbundene Metalloxyd nicht durch Glühen im Strome von Wasserstoffgas reducirt ist. Die dieser Gruppe entsprechenden phosphorsauren Salze sollen hier betrachtet und gezeigt werden, dass, wenn man die zweibasischen oder pyrophosphorsauren Salze dieser Metalloxyde bei höherer Temperatur mit Wasserstoffgas behandelt, dieselben in die entsprechenden dreibasischen phosphorsauren Salze übergeführt werden, wobei die in Freiheit gesetzte Phosphorsäure theils als Phosphorsäure, theils als phosphorige Säure, theils als Phosphorwasserstoffgas und als rother Phosphor entweicht. So wie aber diese Ueberführung erreicht ist, so findet keine fernere Einwirkung des Wasserstoffgases statt, selbst bei der stärksten Weissglühhitze.

Als Repräsentanten dieser Gruppe von Metalloxyden nehme ich hier das Manganoxydul, die Baryterde, Talkerde und das Natron an, und die entsprechenden pyrophosphorsauren Salze derselben lassen sich durch folgende allgemeine Formel darstellen:

$$2RO + PO_5$$

und der Vorgang der Einwirkung von Wasserstoffgas durch folgende:

$$3(2RO + PO_5) = 2(3RO + PO_5) + PO_5.$$

Pyrophosphorsaures Manganoxydul.

Fällt man eine Lösung von Manganchlorür, der man einen Ueberschuss von Salmiak hinzugefügt hat, durch eine gewöhnliche phosphorsaure Natronlösung und Ammoniak, so erhält man zuerst einen voluminösen flockigen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in weisse glänzende Schuppen verwandelt, die in Wasser unlöslich sind und an der Luft sich nicht verändern. Diese Verbindung

ist früher von Otto*) schon dargestellt und analysirt worden und besteht aus:

$$\left.\begin{matrix}2MnO\\AmO\end{matrix}\right\} + PO_5 + 2HO$$

die beim Glühen an der Luft den ganzen Gehalt an Wasser und Ammoniak verliert und hierdurch in das pyrophosphorsaure Manganoxydul übergeht, das folgende Zusammensetzung hat:

2 Aeq.	Manganoxydul	71,16	50,04
1 „	Phosphorsäure	71,03	49,96
		142,19	100,00

Behandelt man nun dieses Salz auf einem Porcellannachen in einer Porcellanröhre in der Weissglühhitze mit gereinigtem und getrockneten Wasserstoffgase, so tritt bald eine Zersetzung ein, die sich durch den Geruch nach Phosphorwasserstoffgas anzeigt. Späterhin entweichen mit diesem Gase zugleich noch Dämpfe, die sich in den Ableitungsröhren theils zu Phosphorsäure, theils als rother Phosphor condensiren. Diese Zersetzung des pyrophosphorsauren Manganoxyduls geht sehr langsam vor sich und erfordert eine ununterbrochene Weissglühhitze. In einem Versuche, in welchem 3 Grm. Salz mit Wasserstoffgas behandelt wurden, musste das Glühen ohne Unterbrechung 12 Stunden lang fortgesetzt werden, nach dieser Zeit hörte erst die Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas auf.

Der nach beendigter Zersetzung erhaltene Rückstand bildet ein leichtes Pulver von blaugrauer Farbe, das sich an der Luft nicht verändert. Von Säuren wird es mit Leichtigkeit aufgelöst und zwar von Salzsäure und Schwefelsäure unter Entwickelung von Spuren von Wasserstoffgas und Phosphorwasserstoffgas.

Um die Zusammensetzung dieses Rückstandes genauer kennen zu lernen, führte ich 2 Analysen aus.

I. 0,5164 Grm. des Rückstandes wurden in Königswasser gelöst und nach dem Abdampfen der überschüssi-

*) Gmelin, Handbuch der Chemie, 1844, Bd. III, S. 659.

gen Säure durch Kochen mit Aetzkali in einer Platinschale zerlegt; aus dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesialösung und Ammoniak wie gewöhnlich bestimmt. Es wurden gefunden 0,3484 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,3241 Manganoxydul, und 0,3334 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,2132 Phosphorsäure.

II. 0,3090 Grm. wurden hier in Salzsäure aufgelöst, sonst aber die Trennung wie oben ausgeführt und erhalten 0,2059 Grm. Manganoxydoxydul, entsprechend 0,1914 Manganoxydul und 0,1864 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,1192 Grm. Phosphorsäure.

Nach diesen Analysen enthält der Rückstand in 100 Theilen:

	I.	II.
Manganoxydul	62,76	61,94
Phosphorsäure	41,28	38,60
	104,04	100,54

Der Ueberschuss in diesen Analysen erklärt sich dadurch, dass bei der Einwirkung des Wasserstoffgases dort, wo das pyrophosphorsaure Manganoxydul mit dem Porcellannachen in Berührung war, die Reduction noch weiter fortgeschritten war, wodurch dem Rückstande Spuren von Phosphormangan beigemischt sind. Auf diese konnte bei der Analyse keine Rücksicht genommen werden. Hierdurch erklärt sich auch der Unterschied der sich bei der Vergleichung dieser analytischen Resultate mit der Berechnung des dreibasischen phosphorsauren Manganoxyduls herausstellt. Dieses besteht nämlich aus:

3 Aeq.	Manganoxydul	106,74	60,04 p.C.
1 „	Phosphorsäure	71,03	39,96 „
		177,77	100,00 p.C.

Pyrophosphorsaurer Baryt.

Fällt man eine Lösung von Chlorbaryum mit einem Ueberschuss einer in der Kälte bereiteten Auflösung von pyrophosphorsaurem Natron, so erhält man einen flockigen

weissen Niederschlag, der sich schwer auswaschen lässt. Dieser Niederschlag bildet den pyrophosphorsauren Baryt und 0,694 Grm. der geglühten Masse gaben nach dem Auflösen in Säuren 0,719 Grm. schwefelsauren Baryt.

		Berechnet.	Gefunden.
2 Aeq.	Baryt	153,28	68,33	68,07
1 „	Phosphorsäure	71,03	31,67	31,93
		224,31	100,00	100,00

Glüht man dieses Salz, ebenso wie das vorhergehende, im Strome von Wasserstoffgas, so treten dieselben Erscheinungen ein und als Rückstand erhält man eine röthlich gefärbte ungeschmolzene Masse, die sich in Säuren leicht auflöst.

In einem Versuche der quantitativ ausgeführt wurde, gaben mir 1,541 Grm. phosphorsaurer Baryt, 1,425 Grm. oder 92,47 p.C. dreibasischen phosphorsauren Baryt, während nach der Berechnung 90,18 p.C. erhalten werden sollten. Von diesem Rückstande wurden 0,495 Grm. in der Wärme in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und aus der Lösung 0,564 Grm. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Vergleicht man dieses Resultat mit der Berechnung, so findet man:

		Berechnet.	Gefunden.
3 Aeq.	Baryt	229,92	76,40	74,84
1 „	Phosphorsäure	71,03	23,60	25,16
		300,95	100,00	100,00

Pyrophosphorsaure Magnesia.

Behandelt man die so bekannte Verbindung der pyrophosphorsauren Magnesia ebenso wie in den früheren Versuchen mit Wasserstoffgas in der Weissglühhitze, so tritt auch hier dieselbe Zersetzung ein, die nach einiger Zeit aufhört.

In einem quantitativen Versuche wurden 0,705 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia während 6 Stunden im Strome von Wasserstoffgas geglüht und gaben nach dem Erkalten 0,628 Grm. oder 89,07 p.C. Rückstand. Nach

einem erneuerten Glühen während 6 Stunden, wobei die Temperatur so hoch als irgend möglich gehalten wurde, wog der Rückstand 0,537 Grm. oder 76,17 p.C. Nach einem dritten Glühen während 4 Stunden fand keine Gewichts-Abnahme mehr statt. Der so erhaltene Rückstand bildete eine hell röthlich gefärbte, leicht zerreibliche Masse, die sich in Säuren bei gewöhnlicher Temperatur ohne Gasentwickelung auflöste. Die Zusammensetzung dieses Rückstandes wurde noch durch folgende Analyse festgestellt.

0,173 Grm. wurden in der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, darauf nach einem Zusatz von Chlorammonium durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag nach 24 Stunden auf einem Filter gesammelt und wie gewöhnlich als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Aus dem Filtrat wurde darauf der Rest der Magnesia wie gewöhnlich als pyrophosphorsaure Magnesia bestimmt. Es wurden erst 0,1464 Grm. und dann noch 0,0754 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Somit bestehen die 0,173 Grm. Salz aus:

Magnesia	0,0798	oder 46,16 p.C.
Phosphorsäure	0,0927	„ 53,52 „
	0,1725	oder 99,75 p.C.

Die Berechnung verlangt:

3 Aeq.	Magnesia	60,00	45,78 p.C.
1 „	Phosphorsäure	71,03	54,22 „
		131,03	100,00 p.C.

Pyrophosphorsaures Natron.

Zu diesem Versuche konnte kein Porcellannachen in Anwendung kommen und wurde desswegen mit einem aus Platina vertauscht. Jedoch auch dieser konnte nur dann zu einem quantitativen Resultate führen, wenn gar keine Einwirkung des Wasserstoffgases auf das pyrophosphorsaure Natron stattfinden sollte. So wie aber eine Zersetzung unter Freiwerden von Phosphor eintrat, so musste das Platinaschiffchen zusammenschmelzen, was

auch in der That geschah, so dass dieser Versuch entscheidend, aber nur qualitativ ausfallen konnte. Bald nachdem die Porcellanröhre bis zum Weissglühen gelangt war, entwich mit dem Wasserstoffgase auch Phosphorwasserstoffgas, wodurch sich die Einwirkung anzeigte. Nachdem das Glühen eine Stunde lang fortgesetzt war, unterbrach ich den Versuch und nach dem Erkalten fand ich im Innern der Porcellanröhre das Platinaschiffchen zum Theil zusammengeschmolzen, was nur durch ein Freiwerden von Phosphor zu erklären ist. Eine Quantität des so erhaltenen phosphorsauren Natrons wurde in kaltem Wasser aufgelöst und gab mit einer Silberlösung den gewöhnlichen gelben Niederschlag des dreibasischen phosphorsauren Silberoxyds, während das zum Versuche benutzte pyrophosphorsaure Natron nur eine weisse Fällung mit Silberlösung gab.

Durch diese Versuche glaube ich aufs Unzweideutigste dargelegt zu haben, dass die pyro- oder zweibasischen phosphorsauren Salze der durch Wasserstoffgas nicht reducirbaren Metalloxyde beim Glühen in Wasserstoffgas unter Verlust von Phosphorsäure in die entsprechenden dreibasischen phosphorsauren Salze übergeführt werden. So wie aber dieser Punkt erreicht ist, hört jede Einwirkung des Wasserstoffgases auf.

L.

Drehungsvermögen flüchtiger Oele, zusammengestellt nach den natürlichen Familien der Stammpflanzen.

Von

Dr. **R. Luboldt** in Dresden.

Die Angaben beziehen sich auf eine Flüssigkeitsschicht von 100 Mm. Länge*), beobachtet im Mitscherlich'schen Polarisationsinstrumente.

	Scitamineen.	
Oleum Cardamomi	+13°.	
Ol. Zingiberis	— 4°.	
	Coniferen.	
Ol. Juniperi ligni	—15°.	ächt!
Ol. Juniperi baccarum	—35,5°.	
Ol. Juniperi sabinae	—52,5°.	
Ol. tereb. german. crud.	+14,6°.	? *Pinus sylvestris, Lk.* ? *Picea excels, Lk.*
Ol. pini silvestris	+16,3°.	Aus den Frühjahrstrieben.
Ol. tereb. american. non rectific.	+13,5°.	*Pinus Strobus, L.*
Ol. tereb. amer. rectificat.	+14,6°.	*Pinus Strobus, L.*
**) *Ol. tereb. venetae*	— 6,0°.	*Larix decidua, Mill.*
**) *Ol. tereb. gallicae*	—18,2°.	*Pinus Pinaster, Lmb.*
Ol. abietis	—72,5°.	*Abies alba, Mill.*
	Piperaceae.	
Ol. piperis nigr.	—13°.	
Ol. lubebarum	—20°.	

*) Die untersuchten flüchtigen Oele erhielt ich von den Herren Gehe u. Comp. in Dresden.

**) Lediglich zu diesem Zwecke destillirt.

Euphorbiaceae.

Ol. cascarillae		+ 18°.

Myristiceae.

Ol. macidis		+ 15,5°.

Laurineae.

Ol. cinnamomi		0°.
Ol. cassiae cinn.		0°.
Camphora chinensis		+ 36,25°. in der alkoholischen Lösung.
Ol. sassafras		0°.
Ol. lauri baccar.		

Labiatae.

Ol. lavandulae (Quintessenz)		— 6°. in den Blüthen.
„ „ superfein		— 11,7°. in dem Kraute.
„ „ No. 1.		— 4,0°. unächt.
Ol. menthae crispae. I.		— 44,5°.
„ „ „ *II.*		— 16,5°.
Ol. menthae pulegii		— 5,75°.
20 Thlr. pro Pfd.	*Ol. menth. piper. (e foliis) germ.*	— 20,5°. Gnadenfrei.
15 „ „ „	*Ol. menth. piper. (ex herba)*	— 20°. Rosswein.
15½ „ „ „	*Ol. menth. piper. anglic.*	— 23,5°. Mitcham.
14 „ „ „	*Ol. menth. piper. anglic.*	— 23,25°. Cambridge.
8½ „ „ „	*Ol. (M. viridis) american.*	— 26,8°. Hotchkiss.
7 „ „ „	*Ol. (M. viridis) american.*	— 20,0°. No. 1. (No. VI.)
4 „ „ „	*Ol. (M. viridis) american.*	— 2,0°. *No. 2. Shipping oil.*
Ol. Rosmarini Aulic.		+ 2,2°.
Ol. Rosmarini gallic.		— 19,5°.
Ol. salviae gall.		+ 7,5°.
Ol. origani cretici		+ 3°.
Ol. majoranae germ.		+ 23°.

	Ol. majoranae gallic.	+18°.
	Ol. Thymi	−25°.
	Verbenaceae.	
	Ol. Verbenae (Lemongrass) I.	0°.
	II.	− ½°.
	Ericaceae.	
	Ol. gaultheriae procumb.	0°.
	Valerianeae.	
	Ol. valerianae	0°.
	Compositae.	
	Ol. dracunculi	− 2,6°.
	Ol. Cinae	− 3,5°.
	Ol. tanaceti	− 5,5°.
	Ol. chamom. rom.	+52,0°.
	Ol. arnicae	−25,5°.
	Umbelliferae.	
	Ol. petroselini	−14,25°.
	Ol. Apii	−29,50°.
	Ol. Carvi, mährische Saat	+76°.
	Ol. Carvi, hallische Saat	+79°.
	Ol. Carvi, sächsische Saat	+96°.
	Ol. Carvi, Spreuöl?	+10,5°.
Krystallinisch.	*Ol. anisi vulg.*	0°.
	(Elaeopten des Anisöls	?− 1°.)
	Ol. foeniculi	+16,2°.
	Ol. anethi	+41°.
	Ol. Coriandri	+10,5°.
	Ol. Cerefolii	
	Myrtaceae.	
	Ol. Cajeputi	− 1,5°.
	Ol. Caryophyllorum	0°.
	Ol. Myrtae	+17°.
	Rosaceae.	
	Ol. Rosarum Serail	− 3°.
	Rosenöl-Elaeopten	0°.
	Ol. amygdal. amar. spec. G. 1,060	0°.

Ol. nucl. persic.	0°.	
Ol. laurocerasi spec. Gew. 1,053	0°.	
(Nitrobenzid spec. Gew. 1,205.	0°.)	
Caesalpiniaceae.		
Ol. balsami Copaivae	— 19°.	
Rutaceae.		
Ol. Rutae e herba	— 5,0°.	
Ol. Rutae e fruct.	— 21,0°.	
Geraniaceae.		*Pelargonium, div. sp.*
Ol. geranii. ros. pers.	0°.	London.
Ol. geranii. ros. turtic.	— 1,25°.	Constantinopel.
Aurantiaceae.		
Ol. de Cedro Messina	+ 57°.	
„ *Triest*	+ 43°.	
Ol. Limettae	+ 52°.	
Ol. Bergamottae	+ 14,25°.	
Ol. cort. Aurant. dulc.	+ 82°.	
Ol. cort. Aurant. amar.	+ 92°.	
Ol. flor. Aurantii No. 0.	+ 32,5°.	Nîmes.
„ I.	+ 24,3°.	Paris.
„ II.	+ 20°.	
Ol. Petit Grains	+ 19°.	
Ol. Aurantior. cort. Curassao.	+ 96°.	
Aqua florum aurant. triplex	— ½°.	
Tiliaceae.		
Apua Tiliae concentr.	0°.	
Cruciferae.		
Ol. sinapis	0°.	
Wintereae.		
Ol. anisi stellat.	0°.	

Eine vollkommene Uebereinstimmung des Drehungsvermögens nach Rechts oder Links hat in den an flüchtigen Oelen reichen Familien nicht statt, nur in den weniger zahlreich vertretenen Familien herrscht Einklang.

Von den chemisch verwandten Oelen haben nur Ol. *Cubebarum, Ol. balsami Copaivae, Ol. terebinth. gallic.* nahe ein

und dasselbe Drehungsvermögen; die anderen Repräsentanten dieser Gruppe weichen mehr oder weniger ab.

Ganz wunderbar ist die grosse Mannichfaltigkeit im Drehungsvermögen der Oele der Coniferen, welche sich chemisch so sehr nahe stehen. Die Vermuthung liegt nahe, dass die verschiedenen Werthe Multipla eines gewissen Werthes seien. Bei einem genaueren Durchgehen findet man jedoch die Vermuthung nicht bestätigt.

Oleum anisi vulgar. und *oleum anisi stellati* wirken gar nicht auf die Ebene des polarisirten Strahls.

Dass die nicht präexistirenden und zusammengesetzten Oele: *ol. amygd. amar.* und ähnliche andere, *ol. sinapis*, *ol. wintergreen* etc., die Polarisationsebene nicht drehen, hat wohl nichts Auffälliges.

Die Oele der Rinden *ol. cassiae*, *ol. cinnamomi*, *ol. sassafras* lenken die Ebene des polarisirten Lichtstrahls nicht ab. Sollte hier Zeit, tropische Wärme und Licht eine Oxydation bedingen, ungefähr wie in *Cort. chinae rubr.* durch ähnliche Bedingungen der Gerbstoff zu Farbstoff geworden ist?

Wie bei *Iuniperus* das Oel der Beeren stärker dreht, als das Oel des Holzes, so bei *Ruta* gleichfalls das Oel der Früchte stärker als das des Krautes, und in der Familie der *Aurantiaceen* das Oel der Fruchtschale stärker als das der Blüthenblätter (vom Bergamottöl abzusehen, welches Oel auch in chemischer Hinsicht sich von denen der übrigen Aurantiaceen unterscheidet).

Das Verhalten der *Aqua flor. aurant. triplex* beweist die innere Verschiedenheit des im Wasser löslichen Orangeblüthen*öls* (?) von dem sogenannten *oleum Neroli*.

Welchen grossen Einfluss Standort und Varietät auf das Drehungsvermögen der ätherischen Oele haben, zeigen am Deutlichsten *Kümmelöl* und *Pfeffermünzöl*. Ob auch die Jahrgänge verschiedene Oele produciren, muss ich dahin gestellt sein lassen, doch liegt die Vermuthung nahe, dass dem so ist.

Das Studium des Alterns (Berührung mit dem Sauerstoff der Luft) der flüchtigen Oele wird meine Aufgabe der nächsten Jahre, eben so wie die Beobachtung des Ein-

flusses von verschieden gespanntem Dampf zur Destillation, und das Verhalten der verschiedenen Fractionen gegen den polarisirten Lichtstrahl.

Das Polarisationsinstrument als Mittel zur Entdeckung der Verfälschungen der ätherischen Oele.

Alle die Oele, welche die Ebene des polarisirten Lichtstrahls *nicht* ablenken, werden selbstverständlich nach Versatz mit Terpentinöl oder einem anderen stärker drehenden Oele ihre Verfälschtheit unmittelbar zu erkennen geben. Hat freilich der Verfälscher rechtsdrehendes und linksdrehendes Terpentinöl so gemischt, dass die Ablenkung gleich 0°*), so ist der Nachweiss unmöglich.

Die *stark drehenden* Oele, wie die der Aurantiaceen-Früchte etc. werden Verfälschungen mit schwächer drehenden leicht zu erkennen geben: was Geruch und Preis im Triester Cedro-Oel andeuten, bestätigt das Polarisationsinstrument (ob 33⅓ p.C. amer.? oder ob 18 p.C. franz. Terpentinöl?).

Bei den *linksdrehenden* Pfeffermünzölen giebt sich eine Verfälschung mit linksdrehendem französischen Terpentinöl (−18,2°) kaum kund. Jedes Volumprocent des Letzteren in deutschem Pfeffermünzöl (−20° und −20,5°) ergiebt nur eine um 0,018° bis 0,023° geringere Drehung $\left(\frac{20-18{,}2^\circ}{100} = \frac{1{,}80^\circ}{100} = 0{,}018^\circ\right)$.

Dagegen giebt jedes Volumprocent von rechtsdrehendem amerikanischen (+14,6°) Terpentinöle eine Minderdrehung im deutschen Pfeffermünzöle von 0,346—0,351°; $\left(\frac{20+14{,}6^\circ}{100} = \frac{34{,}6^\circ}{100} = 0{,}346^\circ\right.$.

Das ächte amerikanische Pfeffermünzöl scheint −26,8° die Polarisationsebene abzulenken. Das Oel No. I lenkt nur −20° ab; die Differenz zwischen dem normalen und dem fraglichen Oel beträgt mithin 6,8°, Differenz = 6,8°;

*) Die Raumverhältnisse umgekehrt wie die Werthe der Drehungswinkel (laut Versuch).

der Werth jedes Volumprocents amerikanischen Terpentinöls ist

$$\frac{26{,}8^0 + 14{,}6^0}{100} = \frac{41{,}4^0}{100} = 0{,}414^0;$$

folglich enthält das fragliche amerikanische Pfeffermünzöl No. I 16,4 p.C. rechtsdrehendes Terpentinöl (denn $\frac{\text{Diff. } 6{,}8^0}{0{,}414^0} = 16{,}4$); welche Menge mit dem Preis ungefähr harmonirt.

Auf die eben angegebene Weise findet man, dass das *Kümmelspreuöl* (+ 10,5°) ein Gemisch ist aus

circa 30 p.C. Kümmelfruchtöl (+ 76°).
70 „ Terpentinöl (— 18,6°).

Geringe Mengen Terpentinöl in den *rechtsdrehenden* Kümmelölen (welche, man sollte so meinen, nicht die Mühe der Verfälschung lohnen), sind schwer, vielleicht nicht mit Bestimmtheit nachzuweisen; leichter noch das linksdrehende, von welchem jedes Volumprocent den Drehungswinkel um 0,942° resp. 0,972° verringert, je nachdem das verfälschte Oel aus mährischer oder hallischer Frucht ist, welche beide besonders das Material für Kümmelöl sind; jedes Volumenprocent des rechtsdrehenden Terpentinöls giebt *nur* eine Verminderung des Drehungswinkels von 0,614° resp. 0,644°.

Von den mannigfachen Versuchen, welche ich mit Gemischen von Kümmelöl und Terpentinöl anstellte, will ich, um nicht weitläufig zu sein, nur zwei anführen, welche zugleich zur Bestätigung des hohen, daher unsicheren Drehungswerthes des Kümmelöls dienen mögen.

1) 50 Rthle. Kümmelöl + 76°,
50 „ Terpentinöl + 14,6°

gaben eine Ablenkung von + 45,8°, die berechnete Ablenkung beträgt nur + 45,3°;

Da $76^0 - (50^0 \times 0{,}614^0) = 76^0 - 30{,}70^0 = 45{,}3^0$.

2) 10 Rthle. Kümmelöl + 76°,
90 „ Terpentinöl + 14,6°

drehten um + 20,5°, sollten drehen + 20,74°;

Da $76^0 - (90^0 \times 0{,}614^0) = 76^0 - 55{,}26^0 = 20{,}74^0$.

In den meisten Fällen wird man rechtsdrehendes Terpentinöl als Verfälschungsmittel zu vermuthen haben; das ächte französische linksdrehende Terpentinöl habe ich nicht im Handel gefunden.

Nach dem Vorausgeschickten ist klar, dass eine genaue Angabe der Terpentinölprocente in einem verdächtigen Oele unmöglich ist, weil man nicht ermitteln kann, ob der Verfälscher rechts- oder linksdrehendes Oel gebrauchte. Auf jeden Fall werden diese Leute auf ihrer Hut sein müssen, dass sie nicht ein rechtsdrehendes Oel mit einem linksdrehenden mischen und umgekehrt. Zur Entdeckung so grober Verfälschung giebt das Polarisationsinstrument ein sicheres Mittel an die Hand, und gestattet selbst die Bestimmung der Quantität des Zusatzes, wie diess die oben angegebenen Beispiele bezeugen.

LI.

Verhalten der Aldehyde zu Säuren.

In der Voraussetzung, dass die essigsaure Verbindung des Glykols, als Aetherart eines zweisäurigen Alkohols betrachtet, die Verbindung von Essigsäureanhydrid mit Aldehyd sei, hat A. Geuther (Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 249) diese Verbindung auf directem Wege darzustellen versucht und diess ist ihm gelungen. Aber das Product ist nicht identisch, sondern nur isomer mit dem essigsauren Glykoläther Würtz's.

Wenn 1 Aeq. Aldehyd und 2 Aeq. Essigsäureanhydrid in zugeschmolzener Röhre bei 180° C. etwa 12 Stunden lang erhalten werden, so destilliren aus der Flüssigkeit nach dem Oeffnen der Röhre zuerst von beiden unverbundene Antheile, dann zwischen 140—170° Alles übrige. Das Destillat von 140°, mit heissem Wasser gewaschen, giebt ein untersinkendes Oel, welches über Chlorcalcium entwässert den constanten Siedepunkt von 168,8° besitzt.

Es riecht nach Zwiebel und Rauch, reagirt schwach sauer und scheint bei der Destillation sich ein wenig zu zersetzen. Mit Kalihydrat bräunt es sich und riecht wie das Zersetzungsproduct des Aldehyds mit Kali, mit Ammoniak und salpetersaurem Silberoxyd erwärmt scheidet sich graues Silber aus. Die Analyse liefert die Zahlen für $C_{12}H_{10}O_8$:

	a.	b.	c.	Berechnet.
C	48,99	50,81	49,82	49,32
H	6,96	6,74	6,96	6,85
O				43,83

a. von anderer Darstellung als b. und c.; b. nicht durch Wasser gewaschen, sondern einfach rectificirt, c. ist die Substanz b. mit heissem und kaltem Wasser gewaschen.

Auch das Bittermandelöl verbindet sich bei 230° mit Essigsäureanhydrid zu einem dünnflüssigen Oel, welches der von Wicke aus Chlorbenzol dargestellte essigsaure Benzoläther zu sein scheint.

Nach diesen Versuchen giebt der Verf. dem Glykol eine andere rationelle Formel als früher, nämlich $C_4H_8, H_2O_2\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$, und der Unterschied zwischen den beiden essigsauren Verbindungen stellt sich in der Formel so dar:

$C_4H_2, H_2O_2\}\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_4H_3O_3\end{matrix}$ essigs. Glykoläther.

$C_2H_4, C_2O_2\}\begin{matrix}C_4H_3O_3\\C_4H_3O_3\end{matrix}$ essigs. Aldehyd.

Diese Versuche hat der Verf. in Gemeinschaft mit R. Cartmelt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 1) weiter auf das Verhalten der Aldehyde gegen unorganische Säureanhydride ausgedehnt. Die dabei gewonnenen Resultate sind folgende:

Aldehyd und Chlorwasserstoff. Die nach Lieben's Verfahren (s. dies. Journ. LXXIII, 465) erhaltene obere Schicht digerirten die Verf. mit Chlorcalcium und Bleioxyd und analysirten die rauchende Flüssigkeit (a), dann erwärmten sie dieselbe in einem Strom Kohlensäure bis 50° und untersuchten den bräunlichen kaum noch rauchenden Rest (b).

	a.	b.	
C	38,5	36,09	35,84
H	6,4	6,19	5,95
Cl	39,3	44,10	—

Die Analyse a. stimmt sehr gut mit der Formel $C_{12}H_{12}Cl_2O_4$, dagegen die Analysen b. sich wohl der Formel $C_8H_8O_2Cl_2$ nähern, aber noch um mehr als 5 p.C. im Chlorgehalt davon differiren.

Neue Producte der Darstellung, erst bei 60°, dann bei 80° im Kohlensäurestrom behandelt, lieferten gleiches Ergebniss. Es bildet sich demnach zuerst bei der Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs auf Aldehyd *Aldehydoxychlorür*, $C_{12}H_{12}O_4Cl_2$, das in höherer Temperatur in Aldehyd und Lieben's Aethylidenoxychlorür, $C_8H_8O_2Cl_2$, zerfällt.

Das Aldehydoxychlorür zersetzt sich mit Wasser in Salzsäure und Aldehyd, verhält sich also wie Lieben's Aethylidenoxychlorür, welche letztere Verbindung die Verf. lieber Aldehydoxychlorid nennen möchten.

Aldehyd und Jodwasserstoff. Abgekühltes Aldehyd nimmt schnell Jodwasserstoff auf, bräunt sich und theilt sich in zwei Schichten. Davon ist die obere concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure, die untere ölige wahrscheinlich eine Verbindung des Aldehyds. Diese ist ganz unbeständig und zersetzt sich bei 70° unter Aufschäumen, man kann sie daher nicht reinigen.

Aldehyd und schweflige Säure. Bei 0° absorbirt 1 Theil Aldehyd $1\frac{8}{11}$ Th. schweflige Säure und vergrössert sein Volum um die Hälfte. Die gelbliche homogene Flüssigkeit sinkt anfangs in Wasser ölig unter und löst sich dann unter Zersetzung. An der Luft und im Kohlensäurestrom entweicht fast alle schweflige Säure, so dass eine Verbindung beider nicht erhalten werden konnte. Nach Obigem absorbirten 14 C.C. Aldehyd bei 0° 6642 C.C. S̈, daher der Absorptionscoëfficient = 474, d. h. 1,4 Mal grösser als der des Alkohols und 7 Mal grösser als der des Wassers.

Das frisch gesättigte Aldehyd ist neben der schwefligen Säure unverändert vorhanden. Lässt man aber die Lösung mehrere Tage gut verschlossen stehen, so verwandelt sich das Aldehyd in *Elaldehyd* (nach Fehling's Benennung, identisch mit Weidenbusch's Substanz, nach

Gerhardt Paraldehyd). Wird die mit Kreide abgesättigte Lösung so lange destillirt, als noch ölige Tropfen übergehen, das Destillat mit Natronlauge hingestellt und dann wieder destillirt, so erhält man das Elaldehyd als ölige Flüssigkeit, die über Chlorcalcium entwässert aus $C_4H_4O_2$ besteht, bei 124° siedet, bei + 10° krystallinisch erstarrt und sich ziemlich reichlich in Wasser löst. Die abweichenden Eigenschaften, welche Fehling angiebt, lassen sich nicht erklären.

Aldehyd geht nur bei Anwesenheit von Säuren und niederer Temperatur in Elaldehyd über, nicht allein und auch nicht mit Wasser bei 100° lange Zeit erhalten.

Acroleïn und Chlorwasserstoff. Wird Acroleïn, in kaltem Wasser stehend, mit Chlorwasserstoff gesättigt, so wird es dickflüssiger und zuletzt ein wenig opalisirend. 1 Theil Acroleïn nimmt $\frac{2}{3}$ Th. Salzsäure auf. Rasch mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet erstarrt das Product zu einer weissen Krystallmasse, die aus $C_6H_4O_2HCl$ besteht.

				Berechnet.
C	39,35	39,29		38,92
H	5,94	5,62		5,41
Cl		36,04	35,62	38,37

Die sammetartigen nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 32° C. zu einem farblosen dicken Oel, riechen wie ranziges Fett, lösen sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser und zersetzen sich weder mit Wasser, noch mit Alkalien. Für sich destillirt zerlegen sie sich in ihre Constituenten. In concentrirter Salzsäure löst sich die Verbindung unter Bräunung und Entwickelung von Acroleïn; in concentrirter Schwefelsäure unter Bräunung und Entwickelung von Chlorwasserstoff. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure entbinden daraus Acroleïn, Essigsäure löst etwas unverändert auf, concentrirte Salpetersäure zerstört es.

Mit weingeistiger Kalilösung im Wasserbad lange erwärmt bildet sich Chlorkalium und ein farbloser harzartiger Stoff, der in Alkohol gelöst bleibt und daraus nach

Absättigung mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne durch Alkohol ausgezogen werden kann.

Bei Destillation mit gepulvertem Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff, in der Retorte sind neben Chlorkalium ameisensaures und essigsaures Kali und im Destillat scheiden sich schöne Krystalle von

Metacroleïn aus, $C_6H_4O_2$ oder $C_{12}H_8O_4$. Das mit übergegangene Wasser liefert bei 0° noch mehr davon. Die Krystalle schmelzen bei 50° C. und erstarren bei 45° zu langen Nadeln, lösen sich sehr leicht in Alkohol und Aether, riechen gewürzhaft und sind leichter als Wasser. Sie verflüchtigen sich noch vor dem Schmelzen zu kleinen Antheilen und gehen leicht mit Wasserdämpfen über. In kaltem Wasser sind sie gar nicht, in warmem nur wenig löslich und werden aus der weingeistigen Lösung durch Wasser krystallinisch gefällt.

Destillirt man die Krystalle für sich, so steigt das Thermometer allmählich auf 170°, wobei partielle Zersetzung und Bildung von Acroleïn eintritt, in der Retorte bleibt ein gelbes Harz.

Verdünnte Alkalien verändern das Metacroleïn nicht, aber festes Kalihydrat zersetzt es theilweis unter Wasserstoffentwickelung in ein farbloses Oel, welches bei seiner ersten Darstellung unzweifelhaft mit übergeht.

Auf kalter mässig concentrirter Salzsäure rotiren die Krystalle des Metacroleïn und lösen sich allmählich, beim Erwärmen sogleich, indem sie sich in Acroleïn verwandeln. Dasselbe geschieht mit verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure entbindet Acroleïn, Essigsäure löst sie und Natronlauge scheidet sie wieder aus, nicht aber Wasser.

Ammoniakalische Silbersalzlösungen werden nur wenig reducirt.

Trocknes Chlorwasserstoff wird unter Erwärmung absorbirt, das Metacroleïn verflüssigt sich und verwandelt sich in die oben beschriebene Verbindung von salzsaurem Acroleïn, welche demnach wohl auch als salzsaures Metacroleïn $C_{12}H_8O_4, 2HCl$, angesehen werden könnte.

Acrolein und Jodwasserstoff. Das wasserfreie Acroleïn nimmt trocknes Jodwasserstoff unter starker Erhitzung auf, die Flüssigkeit bräunt und verdickt sich und verwandelt sich schliesslich in eine dunkele harzartige Materie. Dieselbe löst sich nicht in wässerigen Alkalien und Säuren, giebt an Schwefelkohlenstoff Jod ab und liefert für sich erhitzt Jod.

Metacroleïn absorbirt Jowasserstoff leicht, verflüssigt sich zu einer gelben Verbindung, die sich mit Wasser waschen lässt, aber über Schwefelsäure sich bräunt.

Demnach war keine constante Verbindung zu erhalten.

Acrolein und Wasser. Wenn Acroleïn 8 Tage lang mit 2—3fachem Volum Wasser bei 100° erhalten wird, so bildet sich unter einer gelben wässerigen Schicht ein bräunlichgelber öliger Körper, der bei 55° hart und spröde wie Harz erstarrt. Er löst sich in Wasser reichlich mit gelber Farbe und scheint Redtenbacher's Disacrylharz zu sein, hat jedoch einige davon abweichende Eigenschaften.

Die Analysen des aus der gelben wässerigen Schicht gewonnenen Harzes (a) und des bräunlich gelben (b) Röhreninhalts, ersteres bei 100°, letzteres bei 115° getrocknet, ergaben in 100 Th.:

	a.	b.
C	60,3	66,6
H	7,6	7,4

Die Eigenschaften, beim Erhitzen viel Acroleïn zu liefern und ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, lassen diesen Körper als isomere Modification des Acroleïns erscheinen, welche die Verf. *Harzacrolein* nennen.

Bittermandelöl und Chlorwasserstoff geben keine Verbindung, denn 4½ Grm. Oel absorbirten nur ½ Grm. HCl und auch bei nochmaligem Erhitzen wurde keine Verbindung erhalten.

Bittermandelöl und Jodwasserstoff liefern eine Verbindung, welche als braune ölartige Masse unter einer braunen wässerigen Jodwasserstoffsäure sich befindet. Zur Reinigung wird die erstere mit Wasser geschüttelt, so lange dieses sich noch braun färbt, dann mit einer Lösung

von saurem schwefligsauren Natron, wobei die Masse hellgelb wird, zuletzt wiederholt mit Wasser gewaschen. Ist dieses sehr kühl, so gesteht das Oel zu einer hellgelben Krystallmasse, welche über Schwefelsäure unter + 20° zu trocknen ist.

Die Krystalle so behandelt (a) und dieselben nochmals mit verdünnter Sodalösung und darauf mit saurem schwefligsauren Natron gewaschen (b) hatten folgende Zusammensetzung: $C_{42}H_{18}J_4O_2$,

	a.	b.	Berechnet.
C	30,40	30,77	31,74
H	2,36	2,40	2,27
J	63,64	65,06	63,98

Die Verf. nennen diese Verbindung *Benzaldehydoxyjodid*. Dieselbe erstarrt bei 25° zu farblosen rhombischen Tafeln, welche bei 28° schmelzen, ist oft bei 10° noch flüssig und bildet rasch abgekühlt lange Nadeln. Sie riecht nach Kresse, reizt dampfförmig die Augen zu Thränen, ist unlöslich in Wasser und darin unverändert flüchtig. In alkoholischer Kalilösung zersetzt sie sich in Benzoësäure und einen öligen Körper, der nicht Bittermandelöl ist. Wässeriges und alkoholisches Ammoniak scheint langsame Verwandlung in Bittermandelöl zu bewirken. Mit Silbernitrat gekocht bildet sich Jodsilber und Bittermandelöl.

Concentrirte Salz- und Schwefelsäure bräunen die Verbindung letztere unter Jodabscheidung.

Für sich erhitzt verflüchtigt sich wenig über 100° viel Jod und ein schwarzer Rückstand hinterbleibt; mit Kalihydrat trit nur langsam völlige Zersetzung ein.

Mit schwefliger Säure verbindet sich Bittermandelöl nicht.

LII.
Derivate der Hippursäure.

Die Behandlung der Hippursäure mit 2 Aeq. Phosphorchlorid liefert nach Dr. H. Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 59) neben Phosphoroxychlorid Chlorbenzoyl und zwei krystallisirbare Verbindungen, $C_{18}H_6ClNO_2$ und $C_{18}H_5Cl_2NO_2$, die ihrer rationellen Zusammensetzung nach noch nicht zu deuten sind. Das dicke ölige Destillat, aus dem durch Erhitzen bis 120° das Phosphoroxychlorid entfernt ist, giebt zwischen 190 und 200° hauptsächlich Chlorbenzoyl nebst etwas der krystallisirten Verbindungen, jenseits 200° zuerst die Substanz $C_{18}H_6ClNO_2$ und zuletzt die geringen Antheile von $C_{18}H_5Cl_2NO_2$, welche bei den wiederholten Rectificationen des Destillats immer zu Ende für sich aufgesammelt werden müssen.

Die Verbindung $C_{18}H_6ClNO_2$ scheidet sich aus dem öligen Destillat und im Retortenhals krystallisirt ab und wird durch Filtration getrennt. Man übergiesst sie mit Aether, worin sie erwärmt zu einem Oel zergehen und beim Verdunsten des Aethers in farblosen monoklinischen Prismen angetroffen werden. Diese schmelzen zwischen 40—50° zu einem farblosen Liquidum vom Geruch des Benzonitrils, destilliren bei 220°, lösen sich nicht in Wasser, schwer in Aether, aber in jedem Verhältniss in Weingeist. Sie sind von bemerkenswerther Beständigkeit, denn sie werden von wässeriger und alkoholischer Kalilösung fast gar nicht und von schmelzendem Kalihydrat nur theilweise in Benzoësäure und Ammoniak zerlegt; eben so wenig von Ammoniak bei 100°, kaum bei 130°. Sie absorbiren Salzsäuregas, verlieren es aber leicht wieder. Ihre weingeistige Lösung fällt weder Platinchlorid, noch Sublimat, noch Silbersalz. Die Analyse ergab die Zahlen:

							Berechnet.
C	60,1	60,6	59,1	60,1	60,1	60,2	60,1
H	3,5	3,4	3,5	3,3	3,0	3,6	3,3
Cl	19,9		20,6	20,0	21,2	21,4	19,9
N	7,7				7,7		7,8
O							8,9

Die andere krystallisirbare Verbindung löst sich leicht in Aether und kann dadurch von der vorigen getrennt werden. Sie krystallisirt im Halse der Retorte und aus Aether und besteht aus $C_{18}H_5Cl_2NO_2$.

		Berechnet.
C	51,0	50,4
H	2,5	2,3
Cl	33,3	33,2
N		6,5
O		7,5

Sulfohippursäure. Durch Behandlung gut gekühlter gepulverter Hippursäure mit wasserfreier Schwefelsäure bildet sich eine braune Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, das Bleisalz der Sulfohippursäure enthält. Durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats erhält man eine bräunlichgelbe Masse, die zwar mit Theerkohle entfärbt, aber beim Abdampfen leicht wieder gelblich wird. Durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt gewinnt man das *Barytsalz* in farblosen durchsichtigen Nadeln $C_{18}H_7Ba_2NS_2O_{12} + 2\dot{H}$, die bei 100° ihr Krystallwasser abgeben und zerfallen.

Ein basisches *Bleisalz* bildet sich durch Absättigung der Säure mit Bleioxydhydrat und dasselbe besteht wahrscheinlich aus $C_{18}H_5Pb_2NS_2O_{10} + 2\dot{P}b$ (?).

Die salpetrige Säure zersetzt die Sulfohippursäure nicht in Sulfobenzoglykolsäure, sondern in Sulfobenzoësäure, deren saures Kalksalz $C_{14}H_5CaS_2O_{10}$ analysirt wurde, und eine ölige Flüssigkeit, in der Glykolsäure nicht nachgewiesen wurde.

Amidohippursäure wird durch Zersetzung der Nitrohippursäure mittelst Schwefelammonium erhalten. Die Nitrohippursäure bereitet man durch Eintragen fein gepulverter Hippursäure in ein abgekühltes Gemisch von 4 Th. concentrirter Salpetersäure mit einem gleichen Volum englischer Schwefelsäure, zweistündiges Stehenlassen, und Neutralisiren der Säure zum grössten Theil mit Soda, wobei die Nitrosäure sich allmählich abscheidet. Sie wird mit kaltem Wasser gewaschen, und aus heissem krystallisirt, woraus sie sich in weissen Blättchen ausscheidet.

Durch Lösen in Schwefelammon und Einleiten von Schwefelwasserstoff erhält man eine rothbraune Flüssigkeit, die mit Salzsäure oder besser Salpetersäure vermischt, die Amidohippursäure absetzt. Diese ist nachher mit Thierkohle zu reinigen und aus Weingeist umzukrystallisiren.

Die Säure krystallisirt in weissen Blättchen, verliert ihr Wasser bei 100° nicht vollständig und besteht bei 120—130° aus $C_{12}H_{10}N_2O_6$.

				Berechnet.
C	55,6	55,9		55,6
H	5,3	5,1		5,2
N	13,4	12,9	13,7	14,4
O				24,8

Sie löst sich in 360—370 Th. Wasser von 20°, in 1200 Th. absoluten Alkohols von 15°, leicht in kochendem Weingeist und Wasser, nicht in Aether, die Lösungen färben sich an der Luft schnell röthlich bis braun. In Säuren und Alkalien löst sie sich leicht und aus der braunen Kalilösung fällt Salzsäure nichts. Bei 150° entwickelt Kalilauge daraus Ammoniak.

Sehr concentrirte Salzsäure liefert mit der Amidohippursäure braune Krystallblätter $C_{18}H_{10}N_2O_6 + HCl$, die aber sehr unbeständig sind und an der Luft fortwährend Chlorwasserstoff abdunsten.

LIII.

Verhalten des Hydrobenzamids zu Chlorwasserstoff.

Wenn Hydrobenzamid mit trocknem Chlorwasserstoff in einer Kugelröhre behandelt und darnach trockne Luft durch den Apparat geleitet wird, so ergiebt sich nach Dr. Ekman (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 151) je nach der Zeit, während welcher man Luft durchleitet, ein variabler Verlust. Die anfängliche Gewichtsvermehrung beträgt

26,7—34,8 p.C., der Verlust 1,3—8,9 p.C. der ursprünglich angewandten Substanz. Daraus folgt, dass eine Zersetzung des Hydrobenzamids stattfindet und zwar besteht der Verlust in stickstofffreier organischer Substanz, während aller Stickstoff mit einem Theil Kohlen- und Wasserstoff an 2 Atome Chlorwasserstoff gebunden hinterbleibt. Dieser nicht flüchtige Antheil ist weiss, fest, in wasserfreiem Aether nicht löslich und wird von absolutem Weingeist unter Abscheidung von Salmiak zersetzt.

Sättigt man Hydrobenzamid mit trocknem Chlorwasserstoff und erhitzt die Masse unter fortwährendem Zuströmen des Gases langsam, so wird sie bei 100° roth und flüssiger, bei 160° geräth sie ins Aufwallen und entlässt Dämpfe, die sich zu einem gelblichen Oel verdichten, darnach erscheint ein weisses Sublimat und bei 230° ist die Operation beendigt, indem in der Retorte eine rothbraune harte Masse zurückbleibt.

Das gelbliche Oel, welches noch etwas Salzsäure und färbende harzartige Substanz enthält, besteht wahrscheinlich aus einem Gemenge von Benzonitril und Chlortoluyl und einer kleinen Menge eines krystallinischen Körpers, der nicht näher untersucht werden konnte. Im trocknen Kohlensäurestrom ging bei 170° Alles, mit Ausnahme der Krystalle, über und das Destillat hat einen Siedepunkt von 210°, ist farblos, riecht schwach nach Benzonitril und scheint an der Luft unveränderlich. Die Analysen ergaben in 100 Th.:

C	69,00	
H	4,72	
N	2,75	2,87
Cl	24,07	

Die Verhältnisse der Atome N : C : Cl sind 1 : 58 : 3,4. Nimmt man das oben erwähnte Gemenge an und berechnet aus dem Stickstoff das Benzonitril, so erhält man davon 20,68 p.C. und der Rest würde dann $C_{28}H_{12}Cl$ oder $C_{14}H_7Cl$ (Chlortoluyl) sein.

Durch weingeistige Kalilösung wird das Oel in Benzoësäure, Ammoniak und ein in Wasser ziemlich, in Kali

unlösliches Oel zersetzt, welches mit Salpeter-Schwefelsäure Nitrobenzoësäure giebt.

Die rothbraune rückständige Substanz in der Retorte löste sich gröstentheils in absolutem Alkohol. Das Ungelöste, mit Spiritus gewaschen und aus kochendem Aether-Weingeist krystallisirt, bildet kleine dünne Blättchen, oder aus Aether feine Nadeln, die bei 205° schmelzen, dann sublimiren und bei höherer Temperatur kochen. Sie lösen sich nur sehr wenig (0,35) in (100 Th.) siedendem absoten Alkohol und (0,72) in (100 Th.) siedendem Aether und verändern sich nicht beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung und mit Salzsäure und Alkohol. Ihre Zusammensetzung ist gleich der des Lophins $C_{42}H_{16}N_2$, aber sie sind indifferent, also nur isomer mit Lophin.

						Berechnet.
C	84,72	84,42				85,14
H	5,13	5,21				5,40
N	—	—	9,09	8,57	8,51	9,46

Die daraus mittelst concentrirter Salpetersäure dargestellte Nitroverbindung bildet ein gelbes amorphes Pulver, welches leicht in Aether, wenig in kaltem, besser in kochendem Alkohol sich löst, bei 100° schmilzt und aus

C	66,77
H	3,96
N	13,63
O	15,64

besteht. Daraus leitet sich zunächst die Formel $C_{46}H_{16}N_4O_8$ ab, aber die Formel $C_{42}H_{14}(NO_4)_2N_2$ stimmt auch nahe mit jenen Zahlen überein und der Verf. giebt dieser den Vorzug.

Die dunkel gefärbte alkoholische Lösung des Retortenrückstandes giebt bei Zusatz von warmem Wasser und Abdestillirung des Alkohols zuerst ein schwarzes geschmolzenes Harz, dann eine krystallinische Salzsäureverbindung (A), hierauf einen gelblichen ölartigen Körper (B) und zuletzt weisslichgelbe krystallinische Massen (C). Die restirende Mutterlauge enthält wesentlich eine leichtlösliche Salzsäureverbindung (D).

Die erste Salzsäureverbindung (A) reinigt man mit etwas kochendem schwachen Weingeist von dem öligen

Körper und krystallisirt aus schwach salzsaurem Weingeist um, indem man durch Zusatz von viel Salzsäure fast vollständig das Salz niederschlägt. Die ausgeschiedenen concentrisch gruppirten Nadeln werden durch Ammoniak zersetzt und die freie Base aus Weingeist umkrystallisirt. Diese bildet seideglänzende Nadeln, welche bei 270° schmelzen, schon unter dieser Temperatur sublimiren und aus $C_{42}H_{16}N_2$ bestehen, also die Zusammensetzung des Lophins haben. Sie lösen sich in 116 Th. absolutem Alkohol von + 20° und 36,4 Th. kochendem, in 31,3 Th. Aether von + 21° und in Wasser fast gar nicht. Die alkoholische Lösung reagirt kaum alkalisch.

Die salzsaure Verbindung der Base ist in kaltem Alkohol leicht löslich, noch besser in warmen, mit Wasser zersetzt sie sich theilweis, im Luftbad bei 145—150° ebenfalls, indem Salzsäure und Wasser entweichen. Sie besteht über Schwefelsäure getrocknet aus $C_{42}H_{16}N_2HCl + 2\dot{H}$, bei 120° geht mit dem letzten Wasser schon Salzsäure fort und bei 145° findet tiefer greifende Zersetzung statt. — Durch schnelles Verdampfen der viel überschüssige Salzsäure enthaltenden alhoholischen Lösung erhält man feine Schuppen anscheinend wasserfreien Salzes.

Warme Lösungen desselben mit Goldchlorid versetzt liefern goldgelbe flache Nadeln, die wenig in Wasser, reichlich in warmem Alkohol löslich sind $C_{42}H_{16}N_2HCl + AuCl_3$.

Platinchlorid liefert ebenfalls eine Doppelverbindung, die anfangs weiss dann gelb ist, aus kurzen Nadeln besteht und in absolutem Alkohol und Wasser schwer, leichter in kochendem verdünnten und am leichtesten in mit Salzsäure vermischtem Weingeist löslich ist. Dieselbe enthält 8,65 p.C. Wasser und besteht aus $C_{42}H_{16}N_2HCl + PtCl_2 + 5\dot{H}$, bei 120° aus:

					Berechnet.
C	50,40				50,15
H					3,38
N					
Pt	18,06	17,82	17,7	18,99	19,70
Cl				21,23	21,19

Das von Gössmann dargestellte Lophin stimmte in Allem mit dem vom Verf. erwähnten Verhalten überein, nur der Wassergehalt der salzsauren Verbindung nicht und die Löslichkeit des Platindoppelsalzes nicht (s. dies. Journ. LXVIII, 156); vielmehr hat die von ihm erwähnte Verbindung $4.C_{42}H_{17}N_2 + 3.PtCl_2$ viel Aehnlichkeit mit der oben angeführten des Verf. Die Aufklärung darüber ist noch zu geben.

Der gelbe ölartige Körper (B) wird von den gleichzeitig mit ihm ausgeschiedenen Krystallen (C) durch verdünnten Weingeist ausgezogen. Er verändert sich nicht durch Auflösen in Salzsäure und Alkohol. Durch alkoholische Kalilösung, Einleiten von Kohlensäure und Behandeln mit Aether erhält man nach Verdunsten des letzteren kleine Nadeln, die ziemlich löslich in kaltem und noch leichter in warmen Alkohol sind, stark glänzen und aus $C_{42}H_{20}N_2$ bestehen, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	83,96	84,32	84,00
H	7,03	6,76	6,66
N			9,34

Diese Base schmilzt bei 200° und erstarrt krystallinisch, wenn sie nicht zu lange erhitzt war.

Die weisslichgelben Krystalle (C) lassen sich aus salzsäurehaltigem Weingeist umkrystallisiren und farblos erhalten. Sie bilden durchsichtige glänzende Blätter oder Nadeln, die aus Weingeist erst sechsseitige Krystalle, darnach feine Nadeln liefern. Die sechsseitigen Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{42}H_{16}N_2HCl + 2\dot{H}$, also des chlorwasserstoffsauren Lophins, die röthliche Platinverbindung $C_{42}H_{16}N_2HCl + PtCl_2 + 2\dot{H}$ wich im Wassergehalt ab. Aber die grösseren sechsseitigen Krystalle sowohl wie die feinen Nadeln der Salzsäureverbindung gaben beim Ausfällen mit Ammoniak eine Base mit dem Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften des Lophins, die auch mit Salzsäure die weissen Warzen des salzsauren Lophins lieferte.

Die Mutterlauge (D), im Wasserbad concentrirt, sondert eine Oelschicht ab, die während des Erkaltens krystal-

linisch erstarrt. Durch Auflösen in wenig warmen absolutem Alkohol erhält man durchsichtige zusammengewachsene Tafeln, die bei 220° schmelzen und aus $C_{28}H_{12}N_2HCl$ bestehen.

		Berechnet.
C	67,65	68,71
H	5,35	5,32
N	10,60	11,45
Cl	14,54	14,52

Die wässerige Lösung des Salzes wird durch Platinchlorid käsig gefällt, der Niederschlag wird allmählich krystallinisch und besteht aus $C_{28}H_{12}N_2HCl + PtCl_2 + 2\dot{H}$. Wasser löst ihn nur wenig, Alkohol leichter, in kochendem Wasser schmilzt er.

Wird die salzsaure Verbindung bis 300° erhitzt, so geht eine farblose Flüssigkeit über, die Chlor und Stickstoff enthält, aber keine homogene Substanz zu sein scheint. Der Rückstand hatte sich grossentheils sublimirt und war ein Gemenge eines in Alkohol schwer löslichen und gut daraus krystallisirenden und eines leicht löslichen Körpers.

Kocht man die salzsaure Verbindung mit Silberoxyd, so erhält man die freie Basis als amorphe Masse, die ziemlich leicht in heissem Wasser sich löst und wieder ölförmig abscheidet, in Alkohol leicht, in Aether ziemlich löslich ist und alkalisch reagirt.

Wasserfreier Alkohol zerlegt das mit Salzsäure behandelte Hydrobenzamid in Salmiak und eine oder mehre flüssige Verbindungen, von denen die grösste Menge bei 180—215° überdestillirt. Dieser Antheil enthält theilweis Bittermandelöl, nachgewiesen durch die Verbindung mit zweifach schwefligsaurem Natron und die Bildung der Benzoësäure.

Die Analysen des Destillats von 195—205° und 205—215° Siedepunkt lieferten Zahlen, welche mit $C_{22}H_{14}O_4$ am besten congruiren. Der Verf. nimmt aber an $C_{22}H_{16}O_4 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_6 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4$, weil der Geruch und Siedepunkt für die Anwesenheit des

Aethylbenzoläthers sprechen. Die Entstehung desselben ist so zu deuten

$$C_{42}H_{18}N_2, 2HCl + 6C_4H_6O_2 = 3.\left(\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4\Big) + 2NH_4Cl$$

und wenn der Alkohol nicht ganz wasserfrei war, so erklärt sich daraus die gleichzeitige Bildung des Bittermandelöls.

Bei Gelegenheit der Behandlung des Bittermandelöls mit Chlorcalcium beobachtete der Verf. eine starke Wärmeentwickelung und die Ausscheidung von Krystallen, die zwischen 19,8 und 23,4 p.C. Calcium enthielten. Diese Zahlen repräsentiren eine Verbindung von 1 Atom Bittermandelöl mit 2,5 bis 3,3 At. CaCl. Die Krystalle sind sehr leicht zersetzbar.

Wenn man Hydrobenzamid in gut ausgebildeten Krystallen gewinnen will, so stelle man das mit dem gleichen Volum Aether und mit concentrirtem wässerigen Ammoniak vermischte Bittermandelöl ruhig hin. Die Krystallisation geht langsam vor sich, gelingt aber gut; durch Schütteln wird sie beschleunigt, aber die Krystalle werden dann kleiner.

Die Ansicht Ekmans über die Zersetzung des chlorwasserstoffsauren Hydrobenzamid mittelst Alkohols in Aethylbenzoläther hat W. Licke (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 305) experimentell geprüft und bestätigt gefunden. Auch er fand in der Fraction des Destillats, welche zwischen 205 und 215° überging den Aethylbenzoläther und auch ihm gelang es nicht, das Product frei von Bittermandelöl zu erhalten, obwohl er den Alkohol unmittelbar aus dem mit Natrium beschickten Destillationsgefäss auf das salzsaure Hydrobenzamid destillirte.

Die Vermuthung, dass die Zersetzung vielleicht nach der Gleichung

$$C_{42}H_{18}N_2HCl + 6.C_4H_6O_2 = 2.\left(\begin{matrix}C_{14}H_6\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4\Big) + C_{14}H_6O_2 + 2.C_4H_5O + 2.NH_4Cl$$

stattfinde, bestätigt sich nicht, denn es konnte trotz aller umsichtigen Forschung keine Spur Aether im Destillat aufgefunden werden.

LIV.

Die Ersetzung des Sauerstoffs durch Schwefel in organischen Verbindungen.

Ausgehend von der bekannten Analogie des Schwefels mit dem Sauerstoff hat Dr. Carius (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 190) einige organische sauerstoffhaltige Verbindungen in entsprechende schwefelhaltige übergeführt, so wie das schon früher von Kekulé in der Thiacetsäure geschehen war.

Lässt man Phosphorsulfid, PS_5, auf Alkohol wirken, so verläuft die Reaction ganz analog der Zersetzung des Alkohols durch wasserfreie Phosphorsäure; es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und im Rückstand bleiben Biäthylsulfophosphorsäure und der neutrale Aether der Bisulfophosphorsäure:

$$5.(C_4H_6O_2)+2.PS_5=\underset{\text{Biäthylsulfophosphorsäure.}}{\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_6}+\underset{\text{Bisulfophosphorsaures Aethyl.}}{\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_4\\S_2\end{matrix}}+4HS.$$

Die *biäthylsulfophosphorsäure* ist zähe, ölartig, schmeckt stark sauer und bitter, lässt sich in verdünnter wässeriger und alkoholischer Lösung unzersetzt kochen, zerlegt sich aber bei starkem Erhitzen in Mercaptan (und Schwefeläthyl?). Sie bildet beständige Salze mit Ammoniak, Kalium, Natrium, Baryum, Calcium und Blei, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, das in Wasser unlösliche Silbersalz ist leicht in Alkohol und Aether löslich. Salze wie Säure sind geruchlos.

Das *bisulfophosphorsaure Aethyl* ist farblos ölartig, riecht gewürzhaft und knoblauchartig, lässt sich mit Wasser-

dämpfen destilliren und giebt mit Kalium- oder Ammoniumsulfhydrat die Salze der

Biäthylbisulfophosphorsäure $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_4S_2$, indem Mercaptan sich abscheidet.

$$\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_4S_2 + KS,HS = \left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2H\end{matrix}\right\}O_4S_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Man kann sie aber auch synthetisch aus Mercaptan und bisulfophosphorsaurem Aethyl darstellen, wenn diese beiden Stoffe in zugeschmolzenem Rohr bei höherer Temperatur erhalten werden — eine bemerkenswerthe Umsetzung, welche derjenigen ganz analog ist, welche zwischen den sauerstoffhaltigen Aethersäuren und den Alkoholen stattfindet und die sogenannten gemischten Aether liefert

$$\left(\left.\begin{matrix}S_2O_4\\(C_4H_5)H\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}S_2O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2\right).$$

Die auf die letztgenannte Art dargestellte Biäthylsulfophosphorsäure ist durchsichtig, amorph, farblos, in gelinder Wärme zähflüssig und ähnelt in ihren Salzen sehr denen der Biäthylsulfophosphorsäure.

Wird bisulfophosphorsaures Aethyl mit irgend einem Alkohol zersetzt, so entstehen gemischte Sulfoäther, von denen der Verf. bis jetzt die Aethyl-, Methyl- $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$ und die Aethyl-Amyl-Verbindungen $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}S_2$ in grösserer Menge gewonnen hat.

Tetrasulfophosphorsaures Aethyl entsteht durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Quecksilbermercaptid:

$$\left(\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Hg\end{matrix}\right\}S_2\right)_5 + 2.PS_5 = \underset{\text{Biäthyltetrasulfophosphorsaures Quecksilber.}}{\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2Hg\end{matrix}\right\}S_6} + \underset{\text{Tetrasulfophosphorsaures Aethyl.}}{\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_3\end{matrix}\right\}S_6} + 4.HgS.$$

Die ölartige gelbe Flüssigkeit liefert einen braunen Absatz von Schwefelquecksilber und schöne glänzende Prismen eines Quecksilbersalzes (höchst wahrscheinlich biäthyltetrasulfophosphorsaures), welches nicht isolirbar ist, da es sich in kochendem Alkohol zersetzt und ein neues silberglänzendes Quecksilbersalz $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2Hg\end{matrix}\right\}O_4S_2$ giebt. Das

tetrasulfophosphorsaure Aethyl ist ölartig hellgelb und leichter zersetzbar als das bisulfophosphorsaure Aethyl. (Wie es von den beigemengten erwähnten Salzen befreit wird, sagt der Verf. nicht). Mit Kaliumsulfhydrat zersetzt es sich in biäthyltetrasulfophosphorsaures Kalium $\left.\begin{matrix}PS_2\\(C_4H_5)_2K\end{matrix}\right\}S_6$ und Mercaptan; mit Kalihydrat in ein neues Salz, wahrscheinlich biäthyltrisulfophosphorsaures Kalium.

LV.

Notizen.

1) *Ueber die Nichtidentität der Abgüsse verschiedener Metalle in derselben Form.*

Von Prof. Dove.

Ich habe früher gezeigt (Berichte der Berl. Acad. 1859 p. 283), dass, wenn man Medaillen von demselben Stempel in Bronze und Silber prägt, diese nicht gleich ausfallen, weil wegen der verschiedenen Elasticität der Metalle diese aus den Stempel austretend um ungleiche Grössen sich ausdehnen. Die stereoskopische Combination zweier solcher Medaillen lässt daher diese, wenn man die Mitte fixirt, nicht als Ebene sondern als hohle Schalen erscheinen. Ich habe dasselbe mit grossen goldenen und silbernen Medaillen erhalten, die mir zu diesen Versuchen von der königlichen Münze gütigst anvertraut wurden. Es war mir wahrscheinlich, dass durch Guss erhaltene Medaillen dasselbe zeigen würden und diess hat sich bestätigt in Beziehung auf reines Zinn, Wismuth und Blei. Die dazu angewendeten sehr schön ausgeführten Abgüsse verdanke ich der freundschaftlichen Güte des Prof. Kiss.

(Ber. d. Berl. Acad.)

---

2) *Analyse des Chrysotils und Serpentins von Sala.*

Um die Frage zu entscheiden, ob der Chrysotil vom Serpentin wirklich verschieden sei, hat C. W. Hultmark (*Oefvers. af Acad. Förhandl.* 1859. *p.* 282) eine genaue Analyse beider angestellt.

Das Mittel aus zwei übereinstimmenden Analysen von bei 100° getrocknetem Mineral war:

	Chrysotil.	Serpertin.
$\ddot{S}i$	41,029	41,023
$\ddot{A}l$	1,433	1,835
$\dot{F}e$	1,248	1,813
$\dot{M}g$	42,306	42,214
$\dot{M}n$	Spur	Spur
$\dot{H}$	13,718	12,912
$\dot{C}$	Spur	0,483
	99,734	100,280

Daraus ergiebt sich wohl gleiche Zusammensetzung des Chrysotils und des Serpentins, in dem er vorkommt. Zieht man so viel Magnesia, als zur Kohlensäure gehört, ab und legt den Sauerstoff der Thonerde zu dem der Kieselsäure, so erhält man folgende Sauerstoffverhältnisse:

$$\ddot{S}i : \dot{R} : \dot{H} = 1{,}28 : 1 : 0{,}71 \text{ f. Chysotil,}$$
$$1{,}29 : 1 : 0{,}67 \text{ f. Serpentin,}$$

und diese führen am nächsten zu Delesse's Formel:

$$3.(\dot{M}g_2\ddot{S}i + \dot{H}) + \dot{M}g\dot{H}_2.$$

---

3) *Bestimmung freier Salpetersäure.*

Die bisher bekannten Methoden der Bestimmung freier Salpetersäure hat F. G. Schaffgotsch (Pogg. Ann. CVIII, 64) experimentell mit der Bestimmung derselben als Ammoniumoxydsalz verglichen und findet, dass dieses letztere Verfahren so gut ist als die sicherste ältere Methode mittelst Baryt.

Als Vorversuch hat der Verf. zunächst die Zusammensetzung des salpetersauren Ammoniaks, die gewöhnlich

als $\dot{N}H_4\ddot{N}+\dot{H}$ angegeben wird, ermittelt. Dieselbe ist jedoch anders. Das bei 115° getrocknete Salz ist völlig wasserfrei und die lufttrocknen Krystalle enthalten nur 1,18 p.C., die über Schwefelsäure getrockneten 0,5 p.C., die im Wasserbade getrockneten 0,14 — 0,07 p.C. Wasser, also ist das Salz als wasserfrei zu betrachten.

Eine Salpetersäure von 1,1988 spec. Gew. bei 21,25° C., für welche sich aus der Ure'schen Tabelle der procentige Gehalt von 27,62 interpoliren lassen würde, gab beim Abdampfen mit überschüssigem Ammoniak

27,88 27,86 27,90 Mittel = 27,88 p.C. Säure.

Die Eindampfung mit bekannter Menge überschüssigen Bleioxyds bis 115° ergab für dieselbe Säure 31,35 p.C., offenbar weil ein wasserhaltiges basisches Salz entstanden war. Dieses Verfahren ist demnach unzulässig.

Die Bestimmung mit Barytwasser ergab 27,43 p.C., die durch kohlensauren Baryt 27,79. In letzterem fand sich eine Beimengung von 0,36 p.C. kohlensaurem Kalk, daher die geringere Zahl für Salpetersäure. Und ähnliche Verunreinigung mag auch im Barytwasser vorhanden gewesen sein.

Die Ermittelung mittelst wasserfreien einfach kohlensauren Natrons, wobei im Verdampfungsrückstand das überschüssige Carbonat durch Chlorbaryumlösung bestimmt wurde, ergab 28,02 p.C.

Die Bestimmung durch den Gewichtsverlust der Kohlensäure aus Natronbicarbonat in einem Geissler'schen Apparat war ganz unzuverlässig und schwankte zwischen 27,25 und 29,35 p.C.

Darnach gab die Bestimmung der Salpetersäure mittelst Ammoniak die unter einander übereinstimmendsten Resultate.

---

4) Doppelsalze des Quecksilbercyanids.

Aus Lösungen verschiedener salpetersaurer Salze und Quecksilbercyanid, in denen erstere im Ueberschuss vorhanden sind, krystallisiren nach Nylander (*Oefvers. af*

Acad. Förhandl. 1859. *p.* 281) Doppelverbindungen, von denen nachstehende untersucht sind:

$$\dot{F}e\ddot{N} + 2HgCy + 7\dot{H}$$
$$\dot{M}n\ddot{N} + 2HgCy + 7\dot{H}$$
$$\dot{M}n\ddot{N} + HgCy + 5\dot{H}$$
$$\dot{C}o\ddot{N} + 2HgCy + 7\dot{H}$$
$$\dot{N}i\ddot{N} + 2HgCy + 7\dot{H}$$
$$\dot{Z}n\ddot{N} + 2HgCy + 7\dot{H}$$
$$\dot{C}d\ddot{N} + 2HgCy + 7\dot{H}$$
$$\dot{C}u\ddot{N} + HgCy + 5\dot{H}$$

Diese Salze lösen sich nicht ohne Zersetzung in Wasser, wohl aber in Alkohol. Dass in ihnen das Quecksilbercyanid als solches sich befindet, verräth ihr Verhalten gegen fixe Alkalien, durch welche keine Spur Quecksilberoxyd gefällt wird.

Mit den Nitraten des Blei-, Uran- und Wismuthoxyds konnte der Verf. keine Doppelsalze erhalten. Dagegen vereinigt sich das Quecksilbercyanid auch mit chlorsaurem Kupferoxyd und mit molybdänsaurem Ammoniak zu krystallisirten Verbindungen, von denen die erstere beim Erhitzen mit derselben Heftigkeit wie das Knallquecksilber explodirt.

---

5) *Atomgewicht des Broms.*

Die leichte Reindarstellung und Krystallisirbarkeit des Bromarseniks hat W. Wallace bewogen, durch Analyse dieser Verbindung eine Atomgewichtsbestimmung des Broms zu machen (Phil. Mag. (4) XVIII, No. 120. p. 279).

Es wurden ungefähr ¾ Pfd. Bromarsenik durch directe Vereinigung beider Elemente dargestellt, bei der Destillation der erste und letzte Antheil verworfen und das mittlere Product gesammelt. Dieses wurde durch langsame Abkühlung krystallisirt und der flüssige Theil abgegossen. Das Krystallisirte unterwarf man von Neuem der Destillation unter Beseitigung des ersten und letzten Destillats und krystallisirte das Mittlere mehrmals. Und diese Ope-

ration wurde noch zweimal in derselben Weise wiederholt indem man nachher noch ein Paar Mal umkrystallisirte.

Die Methode der Bestimmung ist dieselbe, welche Pelouze für die Bestimmung des Atoms des Arseniks und Marignac für das des Broms anwendete. Bei der Berechnung wurde das Atom des Arsens = 75,0 und des Silbers = 107,97 zu Grunde gelegt.

Es waren erforderlich für

8,3246	Grm. Bromarsenik	8,58	Grm. Silber.
4,4368	„ „	4,573	„ „
5,098	„ „	5,257	„ „

Daraus berechnet sich als Aequivalent für Brom

79,756
79,754
79,605
Mittel 79,74

---

6) *Sulfanilidsäure und salpetrige Säure.*

Die Frage, ob die aus der Nitrophenylschwefelsäure mittelst Schwefelammon entstehende Säure identisch sei mit der aus Anilin und Schwefelsäure sich bildenden Sulfanilidsäure, wie Laurent behauptet, oder nur isomer damit, was Kolbe's Ansicht ist, hat R. Schmitt durch Versuche entschieden (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 118). Darnach findet nur Isomerie statt. In vorliegender Mittheilung theilt aber der Verf. die den Experimenten entlehnten Gründe nicht mit, vielmehr beschreibt er nur das Product, welches durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Sulfanilidsäure entsteht. Es ist eine Säure, die der Verf. *Diazophenylschwefelsäure* nennt und rationell als eine Phenylschwefelsäure ansieht, welche im Phenyl an der Stelle von 2 At. Wasserstoff 2 At. Stickstoff enthält: $\dot{H}\left(C_{12}\begin{cases}H_3\\N_2\end{cases}\right)S_2O_4,O$. Man erhält sie auf folgende Weise.

In eine gesättigte wässerige Auflösung von Sulfanilidsäure wird ein rascher Strom salpetriger Säure geleitet, wobei kleine nadelförmige Krystalle sich absetzen, die jedoch bei fortgesetztem Einleiten wieder verschwinden.

Man erhält sie reichlicher, wenn fein gepulverte Sulfanilidsäure mit Alkohol übergossen mit salpetriger Säure behandelt wird. Sie verwandelt sich dabei in kleine Krystallnadeln der Diazophenylschwefelsäure, die in Wasser von $+60^0$ C. gelöst und im Vacuum wieder gewonnen werden. Sie sind wenig in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Aether löslich und bilden keine Salze. Beim Erhitzen bis 80^0 oder beim trocknen Zerreiben zersetzen sie sich unter Explosion. Erhitzt man ihre wässerige Lösung über 60^0, so entwickelt sich Stickstoff und es bildet sich

Oxyphenylschwefelsäure $\dot{H}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)S_2O_4,O$, deren wässerige Lösung sich an der Luft leicht dunkel färbt und mit Basen gesättigt lösliche und meist krystallinische Salze liefert. Das Silbersalz, $\dot{A}g\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)S_2O_4,O$, krystallisirt im Vacuum in kleinen Nadeln.

Die Bildung der Oxyphenylschwefelsäure geht unter Aufnahme von 2 At. Wasser vor sich:

$$\dot{H}\left(C_{12}\begin{matrix}H_3\\N\end{matrix}\right)S_2O_4,O+2\dot{H}=\dot{H}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)S_2O_4,O+2N.$$

Aus der eben erwähnten Thatsache zieht der Verf. den Schluss, dass überhaupt die Amidsäuren, wenn sie durch salpetrige Säure in Oxysäuren übergehen, die Mittelstufe der Diazosäuren durchlaufen mögen z. B.:

$\dot{H}\left(C_2\begin{matrix}H_2\\H_2N\end{matrix}\right)C_2O_2,O$	$\dot{H}\left(C_2\begin{matrix}H\\N_2\end{matrix}\right)C_2O_2,O$	$\dot{H}\left(C_2\begin{matrix}H_2\\HO_2\end{matrix}\right)C_2N_2,O$
Amidoessigsäure. (Glykokoll).	Diazoessigsäure.	Oxyessigsäure. (Glykolsäure).
$\dot{H}\left(C_4\begin{matrix}H_4\\H_2N\end{matrix}\right)C_2O_2,O$	$\dot{H}\left(C_4\begin{matrix}H_3\\N_2\end{matrix}\right)C_2O_2,O$	$\dot{H}\left(C_4\begin{matrix}H_4\\HO_2\end{matrix}\right)C_2O_2,O$
Amidopropionsäure. (Alanin).	Diazopropionsäure.	Oxypropionsäure. (Milchsäure).

---

7) *Analyse des Granat-Guanos.*

An der Nordseeküste werden bekanntlich die kleinen Krebse, Granaten oder Garneele (*Crangon vulgaris*) zu einem

Guano verarbeitet, indem man sie auf Eisenplatten dörrt und dann zu Pulver zermahlt. Einen solchen Guano aus der Fabrik von Dencker & Co. in Varel an der Jahde hat E. Meyer analysirt (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXII, 80). Derselbe enthielt

71,8 p.C. organische Bestandtheile, welche in	11,80	N
	50,49	C
28,2 „ Asche. 100 Th. enthalten	7,17	H
	30,54	O

Die Asche bestand in 100 Th. aus:

0,0363	$\dot{N}a_2\ddot{\dot{P}}$	löslich in Wasser 13,8667.
0,2500	$\dot{N}a\dot{C}$	
0,1800	$\dot{N}a\ddot{S}i$	
8,5900	NaCl	
0,3400	KCl	
4,4700	$\dot{K}\ddot{S}$	
0,0067	J als Jodmetall	
13,9300	$\dot{C}a_2\ddot{\dot{P}}$	löslich in Säuren 68,5200.
40,3300	$\dot{C}a\dot{C}$	
6,0300	$\dot{C}a\ddot{S}i$	
2,2800	$\dot{M}g\dot{C}$	
2,8500	$\ddot{\dot{A}}l$	
1,1600	$\ddot{\dot{F}}e$	
1,9400	hyrosk. Wasser	
17,4400	in Wasser und Säuren unlöslich.	
99,8267		

Die Methode, welche bei der Analyse in Anwendung gebracht wurde, war folgende:

Die bei möglichst niedriger Temperatur eingeäscherte Substanz wurde zuerst mit Wasser und Kohlensäure behandelt, um die beim Glühen verloren gegangene Kohlensäure zu ersetzen, hierauf zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Wasser ausgezogen. Das Unlösliche gesammelt und gewogen.

Das in Wasser Gelöste wurde zur Abscheidung von Kieselsäure wieder eingedampft und nochmals gelöst und aus einem Tropfgefäss in fünf Portionen vertheilt, von denen die eine zur Bestimmung des Kalis und Natrons, die andere zu der des Chlors, die dritte zu der der Schwefelsäure, die vierte zu der der Kohlensäure und die fünfte zu der der Phosphorsäure mittelst Magnesia diente.

Zur Ermittelung des Jods wurden 200 Grm. Guano mit reinem kohlensauren Natron befeuchtet eingeäschert und mit schwefliger Säure und Chlorwasserstoff titrirt.

Der unlösliche Rückstand wurde mit Salpetersäure gelöst, zur Trockne gedampft, wieder in wenig Salpetersäure und etwas Wasser gelöst und das Filtrat nach angemessener Concentration mit Zinn und rauchender Salpetersäure zur Abscheidung der Phosphorsäure behandelt, welche letztere als Magnesiasalz bestimmt wurde.

Das Filtrat vom phosphorsauren Zinnoxyd fällte man, nach Entfernung fremder Einmengungen aus dem Zinn, mit Ammoniak und schied später die gefallene Thonerde vom Eisenoxyd mittelst Kali. Dann wurde der Kalk durch Ammoniakoxalat und die Magnesia durch Natronphosphat abgeschieden.

Aus dem in Wasser und Säuren unlöslichen Rückstand wurde die lösliche Kieselsäure mit Kali ausgezogen und durch Gewichtsverlust ermittelt.

Ein Theil der mit Wasser ausgelaugten Asche diente zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers.

Da nach der obigen Analyse dieser Guano zwar so reich ist an organischen Bestandtheilen als die mittleren Sorten Peru-Guano, aber arm an Phosphaten, so setzt man gewöhnlich Knochenmehl zu.

---

8) *Anwendung der Schiessbaumwolle zum Filtriren starker Säuren u. s. w.*

Prof. Böttger (Polyt. Journ. 95. Heft 6. 2. Märzheft) bedient sich der Schiessbaumwolle zu diesem Zwecke, da dieselbe ausser vom Essigäther fast von keinem Agens bei mittlerer Temperatur angegriffen wird. Dieselbe ist bereits von der Redaction des polytechn. Intelligenzblattes zur Trennung des Chlorsilbers von starker durch Silbernitrat chlorfrei gemachter Salpetersäure empfohlen worden. Man bedient sich der Schiessbaumwolle als Filtrirmaterial, indem man dieselbe in Form eines Pfropfes locker in den Trichterhals einschiebt. Böttger wendet sie u. A. zum Filtriren einer concentrirten Lösung von übermangansaurem Kali an, ferner zum Filtriren von concentrirter Aetzlauge, zum Abfiltriren der Chromsäure aus der schwefelsauren Mutterlauge etc.

LVII.

Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Wildungen.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius,**

Herzogl. Nassauischem Geh. Hofrathe.

Aufgefordert von dem Verwaltungsrathe der Wildunger-Mineralquellen-Actiengesellschaft, habe ich die fünf wichtigsten Wildunger Mineralquellen einer chemischen Untersuchung unterworfen, und theile nachstehend die erhaltenen Resultate mit.

Die Namen der Quellen sind folgende:

1) Georg-Victor-Quelle, Stadt- oder Sauerbrunnen.
2) Badequelle.
3) Helenenquelle oder Salzbrunnen.
4) Stahlquelle (früher Brückenbrunnen).
5) Thalbrunnen.

Die erste und zweite Quelle entspringen ganz in der Nähe des grossen, schönen, neu erbauten, zweckmässig und elegant eingerichteten Kurhauses, 10 Minuten von den Städten Niederwildungen und Altwildungen entfernt; die Helenenquelle liegt eine halbe Stunde von dem Kurhause nach Osten, die Stahlquelle und der Thalbrunnen aber, in geringer Entfernung von einander, etwa eine Stunde von dem Kurhause nach Süden.

Sämmtliche Quellen entspringen am Fusse oder in Thälern eines prächtigen Gebirges, welches als Waldeck'sches Rothlagergebirge bezeichnet wird, aus dem Thonschiefer, welcher in der ganzen wildromantischen Gegend das vorherrschende Gestein ist, hier hohe, meist dicht bewaldete Berge bildend, dort in den tiefeingeschnittenen Thälern in kahlen Felswänden zu Tage tretend. Neben dem Thonschiefer findet sich in dem Wildunger Quellengebiete an manchen Orten Grünstein, so wie Quarz und hie und da armes Eisenerz.

A. Physikalische Verhältnisse der Quellen.

1) Die Georg-Victor-Quelle, der Stadt- oder Sauerbrunnen, tritt aus einem runden mit Holz ausgekleideten Schachte von 9 Fuss Tiefe und 3 Fuss Durchmesser zu Tage. Das Wasser im Schachte ist durch reichlich entweichende kleinere und grössere Gasblasen in steter Bewegung. Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, betrug am 10. October 1859 in der Minute 6,6 Liter.

In einem Trinkglase erscheint das Wasser vollkommen klar, in einer sehr grossen weissen Flasche dagegen ganz schwach opalisirend. Es ist sehr gasreich, von starkprickelndem, weichen, eisenartigen, angenehmen Geschmack. Einen merkbaren Geruch hat dasselbe nicht. Schüttelt man es aber in einer halbgefüllten Flasche, wobei sich eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt, so lässt sich ein ganz geringer Geruch nach Schwefelwasserstoff eben noch wahrnehmen. Die Menge des Schwefelwasserstoffs ist jedoch so gering, dass sie sich beim Vermischen einer grösseren Wassermenge mit einer Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge nicht erkennen lässt.

Die Temperatur der Quelle betrug am 8. October 1859 bei 14° C. Luftwärme 10,4° C. oder 8,32° R., die des Wassers eines in der Nähe befindlichen Süsswasserbrunnens, aus dem tiefen Schachte mittelst eines Eimers zu Tage gefördert, betrug zu derselben Zeit 9,8° C.

Das specifische Gewicht des Wassers wurde bei diesem Wasser, wie überhaupt bei dem aller Quellen, mittelst eines grossen Pyknometers mit eingesenktem Thermometer bestimmt. Es wurde bei 19° C. zu 1,00143 gefunden.

2) Die Badequelle kommt in einem viereckigen, 5 Fuss tiefen, $2\frac{1}{2}$ Fuss breiten, mit Holz ausgekleideten Schachte zu Tage, welcher oben in eine $5\frac{1}{4}$ Fuss lange, 3 Fuss breite Holzfassung übergeht. Das Wasser ist durch reichliche Gasblasen in steter Bewegung. Am 10. October 1859 lieferte die Quelle 13,2 Liter Wasser in der Minute.

Das Wasser verhält sich in Ansehen und Geschmack, so wie beim Schütteln in halbgefüllter Flasche dem der Georg-Victor-Quelle ganz ähnlich. Bei letzterer Operation

lässt sich ein sehr geringer Geruch nach Schwefelwasserstoff eben wahrnehmen, doch ist dessen Menge auch in dieser Quelle so gering, dass durch alkalische Bleioxydlösung eine wahrnehmbare Reaction nicht eintritt. Die Temperatur der Quelle betrug am 8. October 1859 bei 14° C. Luftwärme 10,2° C. gleich 8,16° R. — Das spec. Gew. des Wassers betrug bei 19° C. 1,00176.

3) Die Helenenquelle oder der Salzbrunnen entspringt eine halbe Stunde östlich von dem vorhergehenden, in einem engen, tief eingeschnittenen prächtigen Thale, welches, von einem Bache durchflossen, auf der einen Seite von einem bewaldeten Berge, auf der anderen von einer hohen, steilen und nackten Felswand eingeschlossen wird. Die Fassung der Quelle ist von Holz, der Schacht hat 11 Fuss Tiefe und 3½ Fuss Durchmesser. Die Quelle lieferte am 10. October 1859 in der Minute 5,3 Liter Wasser. Die Menge des frei ausströmenden Gases ist mässig. — Das Wasser ist vollkommen klar, sehr gasreich, von weichem, prickelnden, sehr angenehmen Geschmack. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche, wobei sich eine grosse Menge Kohlensäure entbindet, lässt sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff eben noch wahrnehmen. Durch alkalische Bleilösung liess sich Schwefelwasserstoff in dem Wasser nicht nachweisen. Die Temperatur der Quelle betrug am 8. October 1859 bei 14° C. Luftwärme 11,5° C. gleich 9,2° R. — Das spec. Gew. des Wassers, bei 19° C. bestimmt, fand ich gleich 1,00401.

4) Die Stahlquelle (bisher auch Brückenbrunnen genannt) liegt, wie oben bemerkt, etwa eine Stunde von dem Kurhause entfernt nach Süden und zwar mitten im Walde. Dieselbe war zwar einmal früher mangelhaft gefasst, doch sind nur noch unbedeutende Reste der alten Fassung vorhanden. Das Wasser sammt einer bedeutenden Menge freien Gases entquillt einer Felsspalte und sammelt sich in einer viereckigen Höhlung von 2 Fuss Tiefe und 2½ Fuss Breite an. Die Menge des von der Quelle gelieferten Wassers betrug am 11. October 1859 2,2 Liter in der Minute. Das vollkommen klare Wasser ist gasreich, von weichem, eisenartigen, sehr prickelnden, angenehmen Ge-

schmacke. Der beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche durch den Geruch eben noch wahrnehmbare Schwefelwasserstoff lässt sich durch alkalische Bleilösung nicht nachweisen. Die Temperatur der Quelle betrug am 9. October 1859 bei 12° C. Luftwärme 9,9° C. gleich 7,92° R. — Das spec. Gew. des Wassers betrug, bei 19° C. bestimmt, 1,00051.

5) Der Thalbrunnen liegt, nicht weit von der vorigen Quelle entfernt, an der von Wildungen nach Offertshausen führenden Strasse, in einem schmalen, von schroffen Felswänden eingeschlossenen Thale. Die Quelle ist in einem hölzernen Fasse von 2¼ Fuss Tiefe und 3½ Fuss Durchmesser, aber sehr mangelhaft gefasst. Es liess sich daher die Menge des gelieferten Wassers nur annähernd bestimmen; sie betrug am 11. October 1859 etwa 1,5 Liter in der Minute. Die Menge des in grossen Blasen frei austretenden Gases ist bedeutend. Das Wasser erscheint in einem Trinkglase klar, in einer grossen weissen Flasche ganz schwach opalisirend, es schmeckt ähnlich dem Wasser der Georg-Victor-Quelle. Beim Schütteln des Wassers in halbgefüllter Flasche entbindet sich viel Kohlensäure; ein Geruch nach Schwefelwasserstoff war dabei nicht wahrzunehmen. Die Temperatur des Wassers war bei 14° Luftwärme am 9. October 1859 9,4° C. oder 7,52° R. — Das spec. Gewicht, bei 19° C. bestimmt, betrug 1,00105.

Zusammenstellung der in Zahlen ausdrückbaren physikalischen Verhältnisse:

	Wassermenge in Litern per Minute im Octbr. 1859.	Temperatur im Octbr. 1859, bei mittlerer Luftwärme.	spec. Gew.
Georg-Victor-Quelle	6,6	10,4° C.	1,00143
Badequelle	13,2	10,2 „	1,00176
Stahlquelle	2,2	9,9 „	1,00051
Thalbrunnen	1,5	9,4 „	1,00105
Helenenquelle	5,3	11,5 „	1,00401

B. Chemische Verhältnisse der Quellen.

Schon bei der qualitativen Untersuchung der genannten 5 Wildunger Quellen fand ich, dass dieselben in

3 Gruppen zerfallen. In die erste gehören die Georg-Victor-Quelle und die Badequelle, in die zweite die Stahlquelle und der Thalbrunnen, in die dritte die Helenenquelle. Man ersieht, dass die in Betreff ihrer Bestandtheile einander ähnlichen Quellen auch nach ihrer Oertlichkeit einander nahe stehen.

Erste Gruppe.
Georg-Victor-Quelle und Badequelle.

Wird das Wasser dieser Quellen in grossen Flaschen dem Einfluss der Atmosphäre ausgesetzt, so entsteht im Laufe von 24 Stunden ein Opalisiren, herrührend von der Bildung einer kleinen Menge von Eisenoxyd, welches sich in Verbindung mit der vorhandenen Spur Phosphorsäure und mit Kieselsäure ausscheidet. Bei weiterer Einwirkung der Luft bildet sich allmählich ein reichlicher, ocherfarbener Niederschlag, den man auch in den Schachten und namentlich in den Abflusskanälen der Quellen in Menge antrifft.

Beim Kochen des Wassers entsteht ein reichlicher hellbräunlichrother Niederschlag und eine deutlich alkalisch reagirende Lösung.

Dampft man letztere kochend zur Trockne ein und kocht den Rückstand mit Wasser, so lässt sich in der Lösung eine geringe Menge kohlensaures Natron leicht nachweisen.

Die qualitative Analyse*) ergab folgende Bestandtheile:

Basen.	Säuren.
Natron.	Schwefelsäure.
Kali.	Kohlensäure.
Ammon.	(Phosphorsäure).
Kalk.	Kieselsäure.
Magnesia.	(Salpetersäure).
Baryt.	(Borsäure).
(Strontian).	Chlor.
(Thonerde.)	(Brom).
Eisenoxydul.	(Schwefelwasserstoff).
Manganoxydul.	

*) Vergl. meine Anleitung zur qualitativen Analyse. 10. Aufl. §. 211.

Ausserdem waren äusserst geringe Mengen von organischen Materien und etwas Stickgas zugegen. — Die eingeklammerten Bestandtheile sind in so kleinen Mengen vorhanden, dass es unmöglich war, solche quantitativ zu bestimmen.

Auch bei der Analyse des rothen Ochers, welcher aus dem Abflusskanal der Badequelle genommen war, liessen sich weitere Bestandtheile nicht entdecken. Es enthielt derselbe:

Eisenoxyd, viel.
Manganoxydul, etwas.
Kalk, viel.
Magnesia, viel.
Baryt, Spuren.
Strontian, geringe Spuren.
Thonerde, Spuren.
Kieselsäure, in mässiger Menge.
Phosphorsäure, Spuren.
Kohlensäure, viel.
Organische Materien, Spuren.

Arsensäure und Titansäure liessen sich in der mir zu Gebote stehenden Ochermenge (etwa 10 Grm. im trocknen Zustande) nicht nachweisen.

Das zur quantitativen Analyse benutzte Wasser wurde von mir selbst am 8. October 1859 den Quellen entnommen und in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen nach Wiesbaden transportirt.

Methode der Untersuchung.

1) *Bestimmung des Chlors, des Eisenoxyduls, Manganoxyduls, des Kalks und der Magnesia.*

Eine grössere oder mehrere kleinere Flaschen mit Mineralwasser wurden gewogen, und ihr Inhalt, so wie schliesslich das zum Nachspülen benutzte Wasser, in einer Porcellanschale auf etwa ein Fünftel der ursprünglichen Wassermenge eingedampft. Ob hierbei die ganze Menge des in den Flaschen abgesetzten Ocherniederschlages in die Schale kam oder nicht, war gleichgültig. Das einge-

engte Wasser wurde filtrirt und der Niederschlag aufs Beste ausgewaschen.

a) Das Filtrat wurde mit Salpetersäure angesäuert und durch Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd das Chlorsilber gefällt. Die von letzterem abfiltrirte Flüssigkeit befreite man durch Salzsäure von überschüssigem Silber und vereinigte die von diesem zweiten Chlorsilberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch geringe Spuren von Kalk und etwas grössere Mengen von Magnesia enthielt, mit der in b gewonnenen Lösung.

b) Den Niederschlag auf dem Filter, so wie den Ockerabsatz in den Flaschen löste man vorsichtig in Salzsäure und verdampfte diese Lösung, sammt der in a erhaltenen, von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit, im Wasserbade zur Trockne. Nachdem die Kieselsäure (die hier nicht bestimmt wurde) auf übliche Art möglichst vollständig abgeschieden war, wurde die Flüssigkeit mit Ammon neutralisirt, in einem kleinen Kolben mit gelblichem Schwefelammonium versetzt, der Kolben dann bis zum Halse mit Wasser aufgefüllt, verstopft, und 24 Stunden in gelinder Wärme stehen gelassen.

Der schwarze Niederschlag bestand der Hauptsache nach aus Schwefeleisen und etwas Schwefelmangan. Man musste aber gewärtig sein, darin auch noch etwas Kieselsäure und Spuren von Kalk und Magnesia anzutreffen.

Er wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Salpetersäure gekocht und das Eisen, nach Abstumpfung der freien Säure durch kohlensaures Natron, mit essigsaurem Natron in der Siedhitze gefällt. Aus dem Filtrate fällte man in der vorher beschriebenen Weise das Mangan wieder durch Schwefelammonium und vereinigte die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit der die Hauptmenge des Kalks und der Bittererde enthaltenden, vom ersten Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Lösung.

α) Der durch essigsaures Natron erhaltene Eisenoxydniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung durch Ammon gefällt, der Niederschlag geglüht und gewogen. Zur Controle löste man ihn dann wieder in rauchender Salzsäure, wobei stets etwas Kieselsäure zurückblieb, die

gewogen und von dem Eisenoxyd abgezogen wurde, reducirte mit Zink und bestimmte das Eisen nochmals maassanalytisch unter Anwendung aller Vorsichtsmaassregeln.

Die so erhaltenen Resultate fielen stets um ein Geringes niedriger aus, als die durch Wägung erhaltenen, weil in dem gewogenen Eisenoxyd noch Spuren von Thonerde zugegen waren, und zwar theils höchst geringe, aus dem Wasser stammende, theils etwas grössere von den Porcellanschalen herrührende. Ausser diesen Eisenbestimmungen ermittelte ich den Eisengehalt der Wässer auch durch unmittelbares Titriren an den Quellen mit Hülfe einer verdünnten Chamäleonlösung, ein Verfahren, welches nie unterlassen werden sollte, da es am besten gegen die Fehler sicher stellt, welche aus der Anwesenheit von suspendirten Ocherflöckchen im Wasser so leicht hervorgehen.

β) Der Niederschlag von Schwefelmangan wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung in der Platinschale mit kohlensaurem Natron gefällt, das kohlensaure Manganoxydul durch Glühen in Oxyduloxyd übergeführt und dieses gewogen. Sein Gewicht wurde nur dann als zuverlässig betrachtet, wenn es sich in Salzsäure klar löste, — wenn aus der Lösung durch Ammon und Schwefelammonium reines Schwefelmangan mit seiner eigenthümlichen blassrothen Farbe gefällt wurde, und wenn die davon abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdampfen in der Platinschale keinen fixen Rückstand hinterliess. Diese Prüfung ist unerlässlich, wenn die Manganbestimmungen Zutrauen verdienen sollen.

γ) Die vereinigten, Kalk und Magnesia enthaltenden Filtrate wurden mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel abfiltrirt, und das Filtrat mit Ammon und überschüssigem oxalsauren Ammon gefällt. Da viel Magnesia zugegen war, so musste der oxalsaure Kalk etwas oxalsaure Magnesia enthalten; man goss daher die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, wusch den Niederschlag durch Decantation einmal aus, löste ihn in Salzsäure, fällte ihn wieder mit Ammon unter Zusatz von

etwas oxalsaurem Ammon, und bestimmte ihn schliesslich als kohlensauren Kalk.

Die die Magnesia enthaltenden Filtrate wurden zuerst, um die grosse Menge von Ammonsalzen zu entfernen, zur Trockne verdampft, die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale entfernt, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser aufgenommen und die Magnesia wie üblich als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt.

2) *Bestimmung der Kieselsäure, der Schwefelsäure und der Alkalien.*

Dieselbe wurde genau nach dem in meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse, 4. Aufl. §. 211. 2." angegebenen Verfahren ausgeführt.

3) *Bestimmung des Baryts.*

Zur Gewichtsbestimmung der kleinen Menge vorhandenen Baryts wurde der in Wasser unlösliche Theil des Abdampfungsrückstandes einer grossen Wassermenge benutzt. Man behandelte denselben mit Salzsäure und dampfte ohne vorheriges Abfiltriren mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure stark ein. Nach langem Stehen filtrirte man den der Hauptsache nach aus Kieselsäure und etwas schwefelsaurem Kalk bestehenden Niederschlag, in welchem auch aller Baryt und Strontian in Verbindung mit Schwefelsäure sich vorfinden musste, ab. Nach dem Auswaschen entfernte man zunächst den grösseren Theil der Kieselsäure durch Auskochen mit reiner Kalilauge, dann schmelzte man den unlöslich gebliebenen Rückstand mit kohlensaurem Natronkali, kochte die Schmelze mit Wasser aus, und behandelte das unlöslich Gebliebene, nach dem Auswaschen, mit ein wenig Salzsäure, worin es sich unter Aufbrausen löste. Diese Lösung lieferte, mit einer verdünnten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzt sehr rasch einen weissen, feinpulvrigen Niederschlag. Nach längerem Stehen wurde derselbe abfiltrirt, ausgewaschen, gewogen und vorbehaltlich weiterer Prüfung als schwefelsaurer Baryt in Rechnung gebracht. Zur genau-

eren Feststellung seiner Natur zerlegte man ihn wieder durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, löste den unlöslichen Rückstand wiederum in Salzsäure und verdampfte in einem Platinschälchen zur Trockne, wobei ein sehr geringer, deutlich krystallinischer Niederschlag blieb. Beim Auskochen mit absolutem Alkohol fand eine sichtbare Lösung desselben nicht statt. In Wasser dagegen löste er sich leicht zu einer Flüssigkeit, die durch Gypslösung sogleich gefällt wurde, und in der Kieselfluorwasserstoffsäure einen krystallinischen Niederschlag hervorbrachte. Die beim Auskochen des Chlorbaryumrückstandes gewonnene alkoholische Lösung wurde fast verdunstet, der kleine Rest auf ein an Platindraht befestigtes Asbestbäuschchen getropft und dort entzündet; es trat eine geringe, aber ganz unverkennbare Carminfärbung der Flamme ein, woraus die Anwesenheit einer Spur Strontian sich ergab.

4) Bestimmung des Ammons.

Dieselbe wurde genau nach der ersten der in §. 209. 8 meiner „Anleitung zur quantitativen Analyse", 4. Aufl., angegebenen Methode ausgeführt.

5) Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

Man brachte mittelst eines Stechhebers von bekanntem Inhalt bestimmte Mengen des frisch der Quelle entnommenen Wassers in Flaschen, welche eine gekochte, klare Mischung von Chlorbaryum und Ammon enthielten. Nach längerem Erhitzen im Wasserbade filtrirte man die Niederschläge ab, wusch sie mit kleinen Wassermengen wiederholt aus, bis im Filtrat Chlor kaum mehr nachzuweisen war, und bestimmte alsdann die Menge der niedergefallenen kohlensauren alkalischen Erden maassanalytisch mit grösster Vorsicht, vergl. meine in 4 erwähnte Anleitung §. 209. 6.

6) Bestimmung des kohlensauren Natrons.

Obgleich sich die Menge des kohlensauren Natrons vollkommen genau ergiebt, wenn man von dem direct ge-

fundenen Natron die Mengen abzieht, welche zu Chlornatrium und schwefelsaurem Natron gebunden sind, und den Rest als mit Kohlensäure verbunden in Rechnung bringt, so hielt ich es doch für wichtig, auch directe Bestimmungen des kohlensauren Natrons vorzunehmen. Es zeigte sich hierbei, dass falsche Resultate erhalten werden, wenn man das Wasser anhaltend kocht, dann filtrirt, im Filtrat kohlensaures Natron sammt den hier stets sich findenden kleinen Mengen kohlensaurer Magnesia alkalimetrisch bestimmt, und schliesslich die Menge der letzteren ermittelt. Zieht man die dieser entsprechende Menge Normalsäure von der im Ganzen verbrauchten ab, so ist der Rest nicht der genaue Ausdruck des überhaupt vorhandenen kohlensauren Natrons, weil ein Theil desselben, verbunden mit kohlensaurer Magnesia, in dem beim Kochen des Wassers entstehenden Niederschlage verbleibt. — Richtige Controlbestimmungen erhält man nur dann, wenn man die gewogene Mineralwassermenge in der Platinschale ganz zur Trockne verdampft, den Rückstand mässig glüht, um die kohlensaure Magnesia in reine überzuführen, dann mit Wasser auskocht und mit dem erhaltenen Filtrate so verfährt wie oben angegeben. Hierbei darf nicht vergessen werden, im Filtrate auch auf Kalk zu prüfen, beziehungsweise denselben zu bestimmen.

7) *Gesammtmenge der Bestandtheile.*

Zur Controle der Mineralwasseranalysen pflegt man gewogene Mengen in einer Platinschale zu verdampfen, den Rückstand bei 180° C. zu trocknen, und das so erhaltene Gewicht mit dem zu vergleichen, welches sich aus der Addition der einzelnen Bestandtheile ergiebt, wobei natürlich die Umänderungen zu berücksichtigen sind, welche manche beim Eindampfen und Trocknen erleiden.

Bei den vorliegenden Wassern führt diese Controle zu Resultaten, welche mich nicht völlig befriedigen konnten, und zwar desshalb, weil etwa ein Drittel des Abdampfungsrückstandes aus kohlensaurer Magnesia besteht, und man stets in einiger Ungewissheit ist, welches basisch kohlen-

saure Salz derselben man in dem Rückstande annehmen soll. Ich habe zwar zu meiner Belehrung bei dieser Gelegenheit eine Auflösung von kohlensaurer Magnesia in kohlensaurem Wasser in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, den Rückstand bei 180° C. bis zu constantem Gewichte getrocknet, dann analysirt und aus 46,12 Magnesia, 37,43 Kohlensäure und 16,45 Wasser zusammengesetzt gefunden, welche Zahlen der Formel

$$4MgO,3CO_2,3HO$$

entsprechen; doch bleibt es immer einigermaassen unsicher, diese basisch-kohlensaure Magnesia in dem Abdampfungsrückstande der Wildunger Wasser vorauszusetzen, da die gleichzeitige Anwesenheit von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Natron jedenfalls nicht ohne Einfluss auf die Umsetzung der kohlensauren Magnesia ist.

Befriedigende Controlen erhielt ich dagegen, als ich den Abdampfungsrückstand der Mineralwasser gelinde, d. h. bis zum Austreiben der Kohlensäure aus der kohlensauren Magnesia glühte und die so erhaltenen Zahlen mit der Summe der einzelnen Bestandtheile verglich, wobei der Kalk als kohlensaurer, die Magnesia dagegen als reine Magnesia in Rechnung kam.

Da die Originalzahlen und die Berechnung der Analyse in dem in der Mittler'schen Buchhandlung in Berlin erscheinenden Schriftchen über die Wildunger Quellen*) vollständig mitgetheilt sind, so unterlasse ich es, dieselben hier nochmals aufzuführen und gebe nur die Resultate.

---

*) Chemische Untersuchung der Wildunger Mineralquellen von Dr. R. Fresenius, mit einem die medicinischen Verhältnisse betreffenden Vorworte von Geh. Hofrath Kreussler. Mittler'sche Buchhandlung, an der Stechbahn in Berlin. 1860.

I. Die Georg-Victor-Quelle enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 100 Th.	Im Pfd. = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,010888	0,083620
Schwefelsaures Natron	0,068745	0,527962
Chlornatrium	0,007765	0,059635
Kohlensaures Natron	0,045460	0,349133
Kohlensaures Eisenoxydul	0,015241	0,117051
Kohlensaures Manganoxydul	0,001861	0,014292
Kohlensaurer Kalk	0,494750	3,799680
Kohlensaure Magnesia	0,351477	2,699343
Kohlensaurer Baryt	0,000253	0,001943
Kieselsäure	0,019580	0,150374
Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile	1,016020	7,803033
Kohlensaures Ammon	0,001039	0,007979
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,427601	3,284667
Kohlensäure, völlig freie	2,508788	19,267492
Summe aller Bestandtheile	4,953538	30,363171

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaures Natron, Spur.
Borsaures Natron, Spur.
Bromnatrium, s. geringe Spur.
Salpetersaures Natron, Spur.
Kohlensaurer Strontian, höchst geringe Spur.
Thonerde, höchst geringe Spur.
Organische Materien, Spuren.
Schwefelwasserstoff, geringe Spur.
Stickstoff, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,010888	0,083620
Schwefelsaures Natron	0,068745	0,527962
Chlornatrium	0,007765	0,059635
Doppelt-kohlensaures Natron	0,064330	0,494054
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,021022	0,171449
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,002572	0,019753
Doppelt-kohlensaurer Kalk	0,712440	5,471539
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,535584	4,113285
Doppelt-kohlensaurer Baryt	0,000309	0,002373
Kieselsäure	0,019580	0,150374
Summe	1,443235	11,084044
Doppelt-kohlensaures Ammon	1,001515	0,011635
Kohlensäure, völlig frei	2,508788	19,267492
Summe aller Bestandtheile	3,953538	30,363171

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt, bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand,

a) die völlig freie Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser	1322,2 C.C.
im Pfund gleich 32 C.-Z.	42,3 C.-Z.

b) die freie und halbgebundene Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser	1547,6 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z.	49,5 C.-Z.

Analyse des aus der Quelle frei ausströmenden Gases.

Zur Untersuchung des aus der Quelle frei ausströmenden Gases wurde zunächst eine grössere Menge in einem graduirten Cylinder aufgefangen, dann mit Kalilauge in Berührung gebracht, und der nicht absorbirbare Theil gemessen.

125 C.C. Gas lieferten so 0,8 C.C. unabsorbirbares Gas	= 6,40 p.M.
127 C.C. Gas lieferten 0,85 C.C.	= 6,69 „
	Im Mittel 6,545 p.M.

Die Messungen fanden Statt bei 13° C., die genannte Zahl reducirte sich somit für 10,4° C. auf 6,48 p. M.

Um die Natur des unabsorbirbaren Gases genauer zu studiren, wurden die Quellengase langsam in mit Kalilauge gefüllte und durch solche gesperrte ausgezogene Glasröhrchen geleitet, so dass sich in denselben nur die unabsorbirbaren Gase ansammelten. Die Röhren wurden zugeschmolzen und das Gas später in eine mit Quecksilber gefüllte und dadurch abgesperrte Absorptionsröhre gebracht. Die Menge, welche übrig blieb, nachdem der noch beigemischte Rest von Kohlensäure durch eine Kalikugel vollständig absorbirt war, betrug, reducirt auf Normalbarometerstand und Quellentemperatur 10,7 C.C.

Durch Einschieben einer Papiermachékugel, welche mit einer Auflösung von Pyrogallussäure in Kalilauge getränkt war, wurden 1,1 C.C. Sauerstoff absorbirt. Der Rest

nach der von mir in meiner „Anleit. zur quantitativen Analyse, 4. Aufl., p. 593, Absatz 2“ geprüft, erwies sich als von Grubengas freies Stickgas.

Somit bestehen 1000 C.C. des aus der Quelle frei ausströmenden Gases aus

Kohlensäure	993,52	C.C.
Stickgas	5,82	„
Sauerstoffgas	0,66	„
	1000,00	C.C.

II. Die Badequelle enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,016354	0,125599
Schwefelsaures Natron	9,064113	0,492389
Chlornatrium	0,007402	0,056847
Kohlensaures Natron	0,094750	0,727680
Kohlensaures Eisenoxydul	0,020235	0,155405
Kohlensaures Manganoxydul	0,001634	0,012549
Kohlensaurer Kalk	0,630357	4,841141
Kohlensaure Magnesia	0,431865	3,316723
Kohlensaurer Baryt	0,000249	0,001912
Kieselsäure	0,021380	0,164198
Summe der nicht flüchtigen Bestandth.	1,288339	9,894443
Kohlensaures Ammon	0,001039	0,007979
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,551732	4,237302
Kohlensäure, völlig freie	2,437476	18,719816
Summe aller Bestandtheile	4,278586	32,859540

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Phosphorsaures Natron, Spur.
Borsaures Natron, geringe Spur.
Salpetersaures Natron, Spur.
Kohlensaurer Strontian, höchst geringe Spur.
Thonerde, höchst geringe Spur.
Organische Materien, Spuren.
Schwefelwasserstoff, geringe Spur.
Stickstoff, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,016354	0,125599
Schwefelsaures Natron	0,064113	0,492389
Chlornatrium	0,007402	0,056847
Doppelt-kohlensaures Natron	0,134080	1,029734
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,027910	0,214349
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,002258	0,017341
Doppelt-kohlensaurer Kalk	0,907714	6,971243
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,658080	5,054054
Doppelt-kohlensaurer Baryt	0,000304	0,002335
Kieselsäure	0,021380	0,164198
Summe	1,839595	14,128089
Doppelt-kohlensaures Ammon	0,001515	0,011635
Kohlensäure, völlig freie	2,437476	18,719816
Summe aller Bestandtheile	4,278586	32,859540

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet, beträgt, bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand,

a) die wirklich freie Kohlensäure:
in 1000 C.C. Wasser 1284,8 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z. 41,1 C.-Z.

b) die freie und halbgebundene Kohlensäure:
in 1000 C.C. Wasser 1575,8 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z. 50,4 C.-Z.

Das aus der Badequelle frei ausströmende Gas wurde in derselben Art untersucht, wie das der Georg-Victor-Quelle.

132 C.C. Gas lieferten durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstand 0,6 C.C. = 4,54 p. M.
131 C.C. lieferten 0,4 C.C. = 3,05 „
Mittel 3,80 „

Die Messungen fanden Statt bei 19° C.; die genannte Zahl reducirt sich somit für 10,2° C. auf 3,7 C.C., und 1000 C.C. Gas enthalten somit

Kohlensäure	996,3 C.C.
Durch Kali unabsorbirbares Gas	3,7 „
	1000,0 C.C.

Bei der grossen Aehnlichkeit der Badequelle mit der Georg-Victor-Quelle erschien eine besondere Analyse des kleinen durch Kali unabsorbirbaren Gasrestes nicht gebo-

ten, indem mit Sicherheit angenommen werden kann, dass er, analog dem geringen unabsorbirbaren Gasreste der Georg-Victor-Quelle, aus Stickgas und einer geringen Menge Sauerstoff besteht.

Zweite Gruppe.

Das Wasser der Quellen der zweiten Gruppe, des Thalbrunnens und der Stahlquelle, schliesst sich in seinem Gesammtverhalten, in seinem Reichthum an Kohlensäure, wie namentlich auch in Hinsicht auf geringen Gehalt an Kochsalz, überhaupt an Alkalisalzen, enge an das der Quellen der ersten Gruppe an, unterscheidet sich aber von letzterem durch die Abwesenheit des doppelt-kohlensauren Natrons, und durch die absolut wie relativ grössere Menge von kohlensaurem Eisenoxydul und kohlensaurem Manganoxydul. Am hervortretendsten ist dieser Charakter bei der Stahlquelle, während der Thalbrunnen durch den grösseren Gehalt an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, welchen er mit den Quellen der ersten Gruppe gemein hat, gewissermaassen als Uebergangsglied erscheint.

Die Einwirkung der Luft giebt auch bei den Quellen der zweiten Gruppe sich zunächst dadurch zu erkennen, dass das Anfangs vollkommen klare Wasser opalisirend wird, später durch reichliche Ausscheidung rothen Ochers.

Da der Thalbrunnen wie die Stahlquelle neuer Fassung dringend bedürftig sind, und nach dieser nochmals analysirt werden müssen, so wurden vorläufig nur die wesentlichsten Bestandtheile und meistens nur ein Mal, aber mit grösster Sorgfalt, bestimmt; auch unterliess ich vorläufig die Prüfung auf die in Spuren vorhandenen Bestandtheile, zumal voraussgesetzt werden kann, dass es dieselben sind, welche sich in den Quellen der ersten Gruppe finden.

Das zur quantitativen Analyse bestimmte Wasser wurde am 12. October 1859 gefüllt und in mit Glasstopfen versehenen Flaschen nach Wiesbaden transportirt.

Die Methode der Untersuchung war die bei den Quellen der ersten Gruppe beschriebene.

I. Der Thalbrunnen enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	0,007682	0,058998
Schwefelsaures Kali	0,007730	0,059366
Schwefelsaures Natron	0,015973	0,122673
Schwefelsaurer Kalk	0,008791	0,067515
Kohlensaurer Kalk	0,392107	3,011382
Kohlensaure Magnesia	0,267015	2,050675
Kohlensaures Eisenoxydul	0,028726	0,220616
Kohlensaures Manganoxydul	0,010832	0,083189
Kieselsäure	0,009620	0,073882
Summe der nicht flüchtigen Bestandth.	0,748476	5,748296
Kohlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,327410	2,514509
Freie Kohlensäure	2,009280	15,431270
Summe aller Bestandtheile	3,085166	23,694075

Die in ganz geringer, beziehungsweise unbestimmbarer Menge vorhandenen Bestandtheile sind aus dem oben angegebenen Grunde bei dieser Quelle vorläufig nicht bestimmt worden.

b) Die Carbonate als Bicarbonate berechnet.

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	0,007682	0,058998
Schwefelsaures Kali	0,007730	0,059366
Schwefelsaures Natron	0,015973	0,122673
Schwefelsaurer Kalk	0,008791	0,067515
Doppelt-kohlensaurer Kalk	0,564634	4,336389
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,406880	3,124838
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,039622	0,304297
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,014954	0,114847
Kieselsäure	0,009620	0,073882
Summe	1,075886	8,262805
Freie Kohlensäure	2,009280	15,431270
Summe aller Bestandtheile	3,085166	23,694075

In Betreff der unwägbaren Bestandtheile vergleiche a.

Auf Volumina berechnet, beträgt, bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand,

a) die wirklich freie Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser 1055,2 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z. 33,77 C.-Z.

b) die freie und halbgebundene Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser 1227,4 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z. 39,28 C.-Z.

Das aus dem Thalbrunnen frei ausströmende Gas kann nicht als frei von Luft angesehen werden, welche bei der mangelhaften Fassung von Aussen eindringt:

131 C.C. Gas lieferten, bei der Temperatur der Quelle, durch Kalilauge absorbirbaren Rückstand 10 C.C. = 7,63 p. M.
127 C.C. lieferten 9,8 C.C. = 7,72 „
Im Mittel 7,67 p. M.

II. Die Stahlquelle (der Brückenbrunnen) enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	0,007034	0,054021
Schwefelsaures Natron	0,005701	0,043784
Schwefelsaures Kali	0,007104	0,054559
Schwefelsaurer Kalk	0,010086	0,077460
Kohlensaurer Kalk	0,089044	0,683858
Kohlensaure Magnesia	0,118236	0,908052
Kohlensaures Eisenoxydul	0,055250	0,424320
Kohlensaures Manganoxydul	0,006548	0,050289
Kieselsäure	0,011018	0,084618
Summe der nicht flüchtigen Bestandth.	0,310021	2,380961
Kohlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	0,124561	0,956628
Freie Kohlensäure	2,352848	18,069873
Summe aller Bestandtheile	2,787430	21,407462

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Dieselben wurden aus dem oben angegebenen Grunde vorläufig nicht ermittelt.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Chlornatrium	0,007034	0,054021
Schwefelsaures Natron	0,005701	0,043784
Schwefelsaures Kali	0,007104	0,054559
Schwefelsaurer Kalk	0,010086	0,077460
Doppelt-kohlensaurer Kalk	0,128223	0,984753
Doppelt-kohlensaure Magnesia	0,180169	1,383698
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,076207	0,585270
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,009040	0,069426
Kieselsäure	0,011018	0,084618
Summe	0,434582	3,337589
Freie Kohlensäure	2,352848	18,069873
Summe aller Bestandtheile	2,787430	21,407462

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet beträgt, bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand,

a) die wirklich freie Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser	1237,9 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z.	39,61 C.-Z.

b) die freie und halbgebundene Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser	1303,1 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z.	41,7 C.-Z.

Von dem aus der Stahlquelle frei ausströmenden Gas hinterliessen, mit Kalilauge behandelt, bei Quellentemperatur

122 C.C.	0,3 C.C.	=	2,46 p. M.
125 „	0,3 „	=	2,40 „
	im Mittel		2,43 p. M.

unabsorbirbares Gas. Somit ist das aus dieser Quelle frei ausströmende Gas fast reine Kohlensäure.

Dritte Gruppe.

Helenenquelle oder Salzbrunnen.

Das Wasser der Helenenquelle unterscheidet sich von dem der Quellen der ersten und zweiten Gruppe aufs Wesentlichste. Sein Geschmack verräth schon einen viel grösseren Kochsalzgehalt. Die stark alkalische Reaction des kochend eingedampften Wassers, so wie das lebhafte Aufbrausen des durch Eindampfen concentrirten und mit einer Säure versetzten Filtrates zeigt einen bedeutenden Gehalt an kohlensaurem Natron, endlich der bedeutend stärkere und heller gefärbte Niederschlag beim Kochen einen grösseren Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden an.

Auch das Wasser der Helenenquelle wird bei Lufteinwirkung im Laufe von 24 Stunden opalisirend, bei längerer Einwirkung bildet sich ein ocherfarbiger Niederschlag. Die Ocherbildung im Quellenschachte ist relativ gering.

Die qualitative Analyse ergab dieselben Bestandtheile, welche bei der ersten Gruppe aufgeführt worden sind; aber die meist viel stärker eintretenden Reactionen liessen schon auf ganz abweichende Mengenverhältnisse schliessen.

Das zur quantitativen Analyse benutzte Wasser wurde am 10. October 1859 der Quelle entnommen und in mit Glasstopfen versehenen Flaschen nach Wiesbaden transportirt.

Die Methode der Untersuchung war im Wesentlichen der bei den Quellen der ersten Gruppe beschriebenen gleich.

Die Helenenquelle (der Salzbrunnen) enthält:

a) die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet.

α) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,027837	0,213788
Schwefelsaures Natron	0,013966	0,107259
Chlornatrium	1,043790	8,016307
Kohlensaures Natron	0,597557	4,589328
Kohlensaures Eisenoxydul	0,013573	0,104241
Kohlensaures Manganoxydul	0,000937	0,007196
Kohlensaurer Kalk	0,881930	6,773222
Kohlensaure Magnesia	0,895000	6,873600
Kohlensaurer Baryt	0,000571	0,004385
Kieselsäure	0,031060	0,238541
Summe der nicht flüchtigen Bestandth.	3,506221	36,927777
Kohlensaures Ammon	0,005093	0,039114
Kohlensäure, welche mit den einfachen Carbonaten zu Bicarbonaten verbunden ist	1,112870	8,546842
Kohlensäure, völlig freie	2,546290	19,555507
Summe aller Bestandtheile	7,170474	55,069240

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Kohlensaures Lithion, deutliche Spur.
Phosphorsaures Natron, deutliche Spur.
Borsaures Natron, deutliche Spur.
Bromnatrium, deutliche Spur.
Thonerde, Spur.
Salpetersaures Natron, deutliche Spur.
Kohlensaurer Strontian, höchst geringe Spur.
Organische Materien, deutliche Spuren.
Schwefelwasserstoff, geringe Spur.
Stickgas, Spur.

b) Die kohlensauren Salze als Bicarbonate berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile.

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7686 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,027837	0,213788
Schwefelsaures Natron	0,013966	0,107259
Chlornatrium	1,043790	8,016308
Doppelt-kohlensaures Natron	0,845599	6,494200
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,018721	0,143777
Doppelt-kohlensaurer Kalk	1,269980	9,753446
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,001296	0,009953
Doppelt-kohlensaure Magnesia	1,363810	10,474061
Doppelt-kohlensaurer Baryt	0,000698	0,005361
Kieselsäure	0,031060	0,238541
Summe	4,616757	35,456694
Doppelt-kohlensaures Ammon	0,007427	0,057039
Kohlensäure, völlig freie	2,546290	19,555507
Summe aller Bestandtheile	7,170474	55,069240

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile (siehe a).

Auf Volumina berechnet beträgt, bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand,

a) die wirklich freie Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser 1351,2 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z. 43,24 C.-Z.

b) die freie und halbgebundene Kohlensäure:

in 1000 C.C. Wasser 1941,6 C.C.
im Pfund, gleich 32 C.-Z. 62,13 C.-Z.

Das aus der Helenenquelle frei ausströmende Gas wurde in Betreff seines Verhaltens zu Kalilauge untersucht. Es zeigte sich dabei ein wesentlicher Unterschied, je nachdem die Gasblasen am Rande der nicht hinlänglich guten Fassung, oder aber in der Mitte aufgefangen wurden.

a) 126 C.C. Gas vom Rande hinterliessen durch Kalilauge unabsorbirbaren Rückstand 12 C.C. bei 11,5° C. = 95,24 p. M.

b) 125 C.C. Gas hinterliessen 10 C.C. = 80,00 „

Im Mittel 87,62 p. M.

c) 116 C.C. Gas, in der Mitte des Schachtes aufgefangen, hinterliessen 4 C.C. = 34,48 „

Nach der in Aussicht genommenen besseren Fassung ist die Untersuchung des der Quelle frei entströmenden Gases zu wiederholen.

C. Vergleichende Uebersicht der 5 untersuchten Wildunger Mineralquellen in Betreff der Bestandtheile.

Gehalt an Granen im Pfund = 7680 Gran.

	Gruppe I.		Gruppe II.		Gruppe III.
	Georg-Victor-Quelle.	Badequelle.	Thalbrunnen.	Stahlquelle.	Helenenquelle.
Schwefelsaures Kali	0,083620	0,125599	0,059366	0,054559	0,213788
Schwefelsaures Natron	0,527962	0,492389	0,122673	0,043784	0,107259
Chlornatrium	0,059635	0,056847	0,058998	0,054021	8,016308
Doppelt-kohlensaures Natron	0,494054	1,029734	—	—	6,494200
Doppelt-kohlensaures Eisenoxydul	0,161449	0,214349	0,304297	0,585270	0,143777
Doppelt-kohlensaures Manganoxydul	0,019753	0,017341	0,114847	0,069426	0,009953
Schwefelsaurer Kalk	—	—	0,067515	0,077460	—
Doppelt-kohlensaurer Kalk	5,471539	6,971243	4,336389	0,984753	9,753446
Doppelt-kohlensaure Magnesia	4,113285	5,054054	3,124838	1,383698	10,474061
Kieselsäure	0,150374	0,164198	0,073882	0,084618	0,238541
Doppelt-kohlensaures Ammon	0,011635	0,011635	Die Bestimmung dieser Bestandtheile unterblieb vorläufig aus dem oben angegebenen Grunde.		0,057039
Doppelt-kohlensaurer Baryt	0,002373	0,002335			0,005361
Doppelt-kohlensaurer Strontian	höchst geringe Spur	höchst geringe Spur			höchst geringe Spur
Phosphorsaures Natron	Spur	Spur			Spur
Borsaures Natron	Spur	Spur			deutliche Spur
Bromnatrium	sehr geringe Spur	sehr geringe Spur			deutliche Spur
Salpetersaures Natron	Spur	Spur			deutliche Spur
Doppelt-kohlensaures Lithion	—	—			deutliche Spur
Thonerde	höchst geringe Spur	höchst geringe Spur			Spur
Organische Materien	Spuren	Spuren			deutliche Spuren
Summe	11,095679	14,139724	8,262805	3,337589	35,513733
Freie Kohlensäure	19,267492	18,719816	15,431270	18,069873	19,555507
Schwefelwasserstoff	geringe Spur	geringe Spur	—	ger. Spur	geringe Spur
Stickstoff	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Summe aller Bestandtheile	30,363171	32,859540	23,694075	21,407462	55,069240

D. Versendung der Wildunger Mineralwasser.

Die Versendung der Wildunger Mineralwasser findet in grossem, stets wachsendem Maassstabe Statt. Es ist daher eine wichtige Aufgabe, zu untersuchen, ob und welche Veränderung das Wasser beim Aufbewahren in Flaschen erleidet, denn nur in solchen wird das Wildunger Mineralwasser verschickt.

Das Verderben eines Mineralwassers kann, so ferne das Gefäss, in welchem es verschickt und aufbewahrt wird, vollkommen verschlossen ist, nur in zweifacher Art stattfinden, entweder durch einen Oxydations- oder durch einen Reductionsact. Ersterer findet Statt durch Einwirkung der miteingeschlossenen atmosphärischen Luft auf oxydable Körper, besonders auf Eisenoxydulverbindungen, — letzterer durch Einwirkung im Wasser befindlicher oder damit in Berührung stehender organischer Körper (z. B. des Korkstopfens) auf schwefelsaure Salze, wodurch zunächst Schwefelmetalle und dann, durch Einwirkung der fast in keinem Mineralwasser fehlenden freien Kohlensäure, Schwefelwasserstoff entsteht, welcher das Wasser übelriechend macht.

Die erstere Art des Verderbens findet bei jedem Eisenoxydul enthaltenden Wasser statt, so ferne man die Ursache der Oxydation, die atmosphärische Luft, nicht ausschliesst, — zu der Schwefelwasserstoffbildung durch Reduction dagegen haben verschiedene Wasser eine sehr ungleiche Neigung, wie sich diess aus der ungleichen Art und Menge der vorhandenen organischen Materien und und schwefelsauren Salze leicht erklären lässt.

Bin ich nun auch noch nicht in der Lage, mich über die Erhaltung des Wildunger Mineralwassers vollgültig aussprechen zu können, da mir erst die Erfahrungen eines halben Jahres zu Gebote stehen, so kann ich doch bereits anführen, dass dasselbe eine sehr geringe Neigung hat, durch Schwefelwasserstoffbildung zu verderben.

Von den vielen Flaschen, welche ich öffnete, war auch nicht eine einzige übelriechend; das Wasser aller war vielmehr gasreich, von frischem, reinen Geschmack, hell

und klar. Nur das letzte halbe Glas zeigte eine geringe, bei dem Wasser des Salzbrunnens etwas stärkere Trübung.

Das Eisenoxydul dagegen hatte sich, da bisher bei dem Füllgeschäfte der Einwirkung der atmosphärischen Luft nicht wirksam genug vorgebeugt wurde, bei den meisten Flaschen, wie diess nicht anders sein konnte, ganz oder fast ganz niedergeschlagen, nur bei einer von 6 Flaschen fand ich nach halbjährigem Aufbewahren noch die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Eisenoxyduls in Lösung. — Gestützt auf meine Erfahrungen bei den Langenschwalbacher und bei anderen eisenhaltigen Wassern kann ich jedoch mit Bestimmtheit voraussagen, dass auch dieser Veränderung der Wildunger Mineralwasser vorgebeugt werden kann, wenn man ihre Ursache, die Einwirkung der atmosphärischen Luft auf das Wasser, ausschliesst.

Es kann diess aber, wie ich in meinem Schriftchen über die Luisenquelle zu Homburg (dies. Journ. LXIV, 369) bereits angeführt habe, auf zweifache Art geschehen:

a) Durch Füllung der Flaschen mit Kohlensäure, bevor man das Wasser der Quellen einströmen lässt, und Auffüllen des leeren Raumes mit Kohlensäure (Methode, welche auf meinen Vorschlag in Schwalbach und Geilnau eingeführt worden ist) oder

b) dadurch, dass man die Flasche zuerst mit dem Wasser der Quelle füllt, dann — während sie sich noch unter dem Wasserspiegel befindet — eine mit einer kleinen Pumpe in Verbindung stehende Röhre einsenkt und pumpt, bis ein dem Inhalt der Flasche etwa gleiches Volum Wasser ausgeflossen ist. Die nunmehr mit luftfreiem Wasser gefüllte Flasche wird jetzt herausgenommen, der oberste Theil von Wasser entleert und mit Kohlensäure gefüllt, bevor man den Stopfen eintreibt.

Welche von diesen Methoden für die Wildunger Wasser die geeignetste ist, soll durch gründliche Versuche entschieden werden. Hierbei wird auch in Betracht zu ziehen sein, in wie weit sich der erstrebte Zweck einfach dadurch erreichen lässt, dass man den oberen leeren Raum der Flasche mit Kohlensäure füllt.

LVII.
Mineralanalysen.

Von

Dr. C. Bergemann.

Zur Vervollständigung der Kenntniss der in dem Basalte des Siebengebirges eingeschlossenen Mineralkörper dürfte das Vorkommen von folgenden, bisher nicht berücksichtigten, auf welche Herr Dr. Krantz neuerlich aufmerksam gemacht hat, Erwähnung verdienen.

Konit.

Die nördlich vom Siebengebirge auftretenden Basalte, in der Gegend von Oberkassel enthalten amorphe Einschlüsse von graugelber, gelblicher bis bräunlicher Farbe, deren Grösse von kleinen Pünktchen bis zu faustgrossen Stücken wechselt. Ihr Einschluss in der sie umgebenden unverwitterten Basaltmasse ist scharf, ohne einen allmählichen Uebergang von einem zum anderen bemerken zu lassen, und die Vereinigung mit dem Basalte eine sehr innige. In dünnen Splittern ist das weniger zersetzte gelbliche Mineral durchscheinend, von 3,804 spec. Gew. und härter als Kalkspath.

Bei schwachem Glühen färben sich diese Einschlüsse bräunlich, indem sie ein wenig Wasser ausgeben, bei stärkerem Glühen verlieren sie Kohlensäure. Durch Ausglühen wird der Rückstand magnetisch. Die Löthrohrversuche weisen die Gegenwart von $\dot{C}a$, $\dot{M}g$, $\dot{F}e$ und $\dot{M}n$ nach.

In Säuren lösen sich reine Bruchstückchen des Minerals vollständig unter starker Entwickelung von Kohlensäure.

Die quantitative Zusammensetzung des gelblichen Minerals, so wie es nach den vorliegenden Exemplaren am häufigsten vorkommt, ist folgende:

Kohlensaures Eisenoxydul	33,78
Kohlensaurer Kalk	26,18
Kohlensaure Magnesia	17,71
Kohlensaures Manganoxydul	2,23
Eisenoxyd	16,79
Wasser	2,87
	99,56

Das Mineral besteht mithin aus einem Gemenge von kohlensauren Salzen, von denen kohlensaures Eisenoxydul den Hauptbestandtheil hier ausmacht, und welches auch durch Verwitterung zur Bildung von Eisenoxyd Veranlassung gegeben hat.

Ein ähnliches Gemenge von kohlensauren Salzen ist es, welches in den älteren Lehrbüchern der Mineralogie unter dem Namen Konit aufgeführt wird, und welches u. a. mit grosser Uebereinstimmung der äusseren Beschaffenheit mit dem oben beschriebenen an dem östlichen Abhange des Meisners bei Frankenhagen als Geschiebe mit Eisenoxydhydrat bekleidet, vorkommt, nach John's Analyse aber aus 28,0 kohlensaurem Kalk, 67,5 kohlensaurer Bittererde, 3,5 kohlensaurem Eisenoxydul besteht*).

Einschlüsse im Gestein von Menzenberg.

Unter vielen anderen Zersetzungsproducten zeigt der verwitternde mandelsteinartige Anamesit vom Menzenberg in Rheinpreussen an manchen Stellen zahlreiche kleine Einschlüsse von kugelförmiger Gestalt, welche, so viel mir bekannt ist, der Untersuchung bisher noch nicht unterworfen worden sind. Die einzelnen Kugeln haben einen verschiedenen Durchmesser, von $\frac{1}{2}$ bis 2 Linien, sind ziemlich vollkommen rund und besitzen eine dunkelgraue ins Braune gehende Farbe, als Pulver erscheinen sie braun, der Glanz ist unbedeutend, die Härte etwas grösser als Kalkspath, ihr spec. Gew. ist im unverwitterten Zustande = 3,088, magnetisch erscheinen sie weder vor noch nach dem Glühen. Diese Kügelchen füllen die einzelnen Höhlungen meist vollständig aus, sind aber aus diesen ziemlich leicht zu trennen.

*) Chem. Untersuchungen. IV, 183.

Beim Erhitzen geben sie viel Wasser aus und bei der Untersuchung mit dem Löthrohre verhalten sie sich wie ein viel Mangan enthaltendes Eisenoxyd.

Durch Säuren werden sie bis auf wenige Flocken Kieselsäure unter Chlorentwickelung vollständig gelöst.

Die Zusammensetzung ist:

Eisenoxyd	65,88	19,76	21,52	4
Mangenoxyd	5,99	1,76		
Kieselsäure	9,85	5,12		1
Wasser	18,35	16,31		3
	100,07			

Wenn diese Verhältnisse auch auf sehr basisches wasserhaltiges Silicat hindeuten, so möchte ich diese Kügelchen doch eher für ein Gemenge von Eisen- und Manganoxydhydrat mit einem Silicat halten, als für eine eigene Verbindung, eine Annahme, die wohl noch dadurch unterstützt wird, dass das Gestein noch viele Höhlungen von ganz ähnlicher Beschaffenheit enthält, welche ursprünglich ohne Zweifel mit ähnlichen Kügelchen wie die untersuchten erfüllt waren, gegenwärtig dagegen mehr oder weniger von einem gelblichen oder röthlichen Pulver enthalten, welches meistens aus Kieselsäure gemengt mit $\dot{\ddot{F}}e$ und $\dot{\ddot{M}}n$ besteht.

Eisenhaltiger Nickelarsenikglanz.

Bd. LXXV, p. 244 dies. Journ. habe ich die Resultate einer Untersuchung des Nickelarsenglanzes, welcher ausgezeichnet schön krystallisirt auf der Pfingstwiese bei Ems vorkommt, mitgetheilt. Unter ähnlichen Verhältnissen und mit diesem findet sich dort eine Nickelverbindung, welche aber, so viel ich bis jetzt Gelegenheit hatte zu bemerken, keine Krystalle bildet, sondern nur in grösseren Stücken von blättrigkrystallinischem Gefüge vorkommt, die sich vom Nickelarsenglanz durch eine etwas tiefere graue Farbe auszeichnet und auch den Glanz in der frischen Bruchfläche schneller zu verlieren scheint. Die Härte, das specifische Gewicht u. s. w. stimmen ganz mit Nickelglanz überein und ebenso das Verhalten bei den Löthrohrver-

suchen, nur zeigt dieses Mineral die Gegenwart einer viel grösseren Menge Eisen.

Die Analyse eines Bruchstücks, an dem durch die Lupe selbst nichts Fremdartiges zu bemerken war, gab folgende Resultate:

Schwefel	21,510
Arsen	33,251
Antimon	0,615
Nickel	22,785
Kobalt	1,644
Eisen	16,642
Kupfer	4,010
	100,457

Eine Formel würde sich aus dem Resultat dieser Analyse nur gezwungen aufstellen lassen, wenn man das Vorkommen von 4 p.C. Cu nicht als eine zufällige Einmengung betrachten wollte. Ohne Zweifel ist aber die Verbindung von Eisen und Nickel mit Schwefel und Arsen eine neue und vom Nickelarsenglanz verschiedene, und diese Eisenverbindung mit einer kupferhaltigen nur innigst gemengt.

Silicate vom Frankenstein.

Bei Frankenstein am Gumberge findet sich gangförmig ein weisses Gestein, welches äusserlich Aehnlichkeit mit Wagnerit besitzt und auch für diesen gehalten wurde. Dasselbe ist von feinkörnig krystallinischer Beschaffenheit, scheint aber doch nur ein Gemenge zu bilden, indessen ein Bruchstück von bedeutender Grösse und vollkommner Gleichförmigkeit, welches ich zu sehen Gelegenheit hatte, veranlasste mich, dasselbe zu untersuchen.

Das Mineral ist von weisser Farbe, krystallinisch körnig, undurchsichtig, von der Härte des Feldspaths und von 3,445 spec. Gew.

Säuren greifen dasselbe nur wenig an, nur einzelne Bläschen von Kohlensäure werden aus dem Pulver beim Erhitzen entwickelt.

Vor dem Löthrohr schmilzt es zur durchsichtigen gelblichen Perle und bei der Behandlung mit den Flussmitteln zeigt es die Reactionen der Kalk- und Thonsilicate. Beim Erhitzen im Glasrohr wird nur wenig Feuchtigkeit

ausgegeben, aber einzelne Theile des Minerals nehmen dabei vorübergehend eine grüne Farbe an. Nach dem Schmelzen zersetzt sich das Mineral unter Gallertbildung in Chlorwasserstoffsäure.

Zur Aufschliessung wurde kohlensaures Kali-Natron verwendet, während ein anderer Theil des Minerals durch Behandlung mit Fluorammonium zersetzt wurde.

Die Resultate der Analyse waren:

Kieselsäure	40,58	21,1
Kalkerde	30,62	8,8
Bitterdererde	7,10	2,7
Thonerde	16,15	7,5
Eisenoxydul	0,40	
Natron	1,63	
Phosphorsäure	1,43	
Manganoxydul	0,13	
Wasser u. Kohlensäure	2,04	
	100,08	

Demnach würde das Mineral annähernd aus 4 At. SiO_2, 4 At. $\dot{R}$ ($= \dot{Ca} + \dot{Mg}$) und 1 At. Thonerde bestehen. Indessen die Anwesenheit von Kohlensäure und Phosphorsäure in diesem Silicat, so wie die verschiedene und ungleichförmige Färbung bei der Einwirkung der Hitze sprechen wohl in hohem Grade dafür, dass dasselbe nur ein Gemenge bildet.

Triplit von Peilau.

Das für diese Untersuchung benutzte Mineral erhielt ich aus der Sammlung des Herrn Dr. Krantz; dasselbe hat die meiste Aehnlichkeit mit dem Triplit von Limoges, zeigte aber einen geringeren Glanz, und das Bruchstück war von einzelnen Flächen begrenzt, die bei oberflächlicher Betrachtung auf eine Krystallbildung schliessen liessen, wie sie bei dem Triplit noch nicht beobachtet sind. Indessen scheinen diese nur durch den Abdruck eines anderen gleichzeitig krystallisirten Minerals entstanden zu sein. Dagegen zeigte der Triplit Spaltungsrichtungen von grosser Deutlichkeit, die dem rhombischen System nach Dana angehören. Nach v. Kobell ist derselbe nach drei auf einander rechtwinkligen Richtungen spaltbar. Dieses neue Vorkommen, so wie die verschie-

denen Ansichten, welche über die Zusammensetzung des Minerals herrschen, veranlassten mich, eine neue Untersuchung desselben auszuführen.

Der Triplit von Mittel-Peilau bei Reichenbach ist von dunkelbrauner fast schwarzer Farbe, giebt aber ein hellleberbraunes Pulver; in dünnen Splittern erscheint es durchscheinend und zeigt in solchen, mit der Lupe betrachtet, häufig dunkler gefärbte Punkte. Das Mineral besitzt Flussspathhärte, und sein spec. Gew. beträgt 3,617. Aeusserlich und in feinen Rissen ist es mit Manganoxyd bedeckt; in von diesem durchaus freien Stücken ist es derb bis splitterig im Bruche.

Beim Erhitzen im Glasrohr giebt das Mineral nur Feuchtigkeit aus, und durch Hülfe des Löthrohrs lässt es sich leicht zu einem undurchsichtigen Glase schmelzen; überhaupt verhält es sich für sich oder mit Flussmitteln behandelt, wie es vom Triplit angegeben wird, indessen konnte ich eine vorübergehende grünliche Färbung, wie sie die mit Schwefelsäure befeuchteten Bruchstückchen des Triplits bei der ersten Einwirkung der Hitze zeigen, nicht bemerken. Die Auflösung des Minerals in Chlorwasserstoffsäure eingedampft, mit Weingeist versetzt und angezündet, zeigte in der Flamme keine purpurfarbenen Streifen. Grössere Bruchstückchen im Platintiegel geglüht zeigen nach dem Erkalten eine hellgrüne Farbe, starken Glanz und erscheinen stellenweise buntangelaufen. Wird das Pulver in die Weingeistflamme gebracht, so fängt es schnell an zu glimmen und verbrennt beim Einstreuen in die Flamme mit Funkensprühen. Aehnliches zeigt auch der Triplit von Limoges und die rothe Varietät desselben von Schlaggenwalde, wie ich bei vergleichenden Versuchen fand.

In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Mineral leicht und vollständig bis auf wenige Kieselsäureflocken auf. Wurden zu den Versuchen Bruchstückchen ohne alle Risse und Sprünge und auch äusserlich von Manganoxyd vollkommen frei ausgewählt, so erfolgte die Lösung ohne jede Entwickelung von Chlor. Die Lösung ist schwach gelblich gefärbt und liess schon die Gegenwart von nur sehr we-

nigem Eisenoxyd vermuthen. Salpetersäure zersetzt das Mineralpulver ebenfalls ziemlich leicht, wobei sich salpetrige Dämpfe in Menge entwickeln, und wobei nur bei Benutzung von mit weniger Sorgfalt ausgewählten Bruchstückchen, meistens etwas Manganoxyd mit brauner Farbe hinterblieb, während die Lösung von hellgelber Farbe ist. Schwefelsäure zersetzt das Mineral ebenfalls.

Durch die Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

Phosphorsäure	32,76
Eisenoxydul	31,72
Manganoxydul	30,83
Eisenoxyd	1,55
Kalkerde	1,19
Bittererde	0,32
Natron	0,41
Kieselsäure	0,23
Glühverlust	1,28
	100,29

Wenn $PO_5, \dot{Mn}, \dot{Fe}$ als die wesentlichen Bestandtheile des Minerals angenommen werden, so würde sich daraus die Zusammensetzung berechnen, welche schon Berzelius für dasselbe aufgestellt hat, $\dot{Mn}_4\ddot{\dot{P}} + \dot{Fe}_4\ddot{\dot{P}}$ oder

Phosphorsäure	33,15
Manganoxydul	33,24
Eisenoxydul	33,61
	100,00

Ohne Zweifel bildet auch dieses Mineral, wie verschiedene andere Verbindungen von Phosphorsäure, theils mit den niederen theils mit den schon höheren Oxyden von Fe und Mn, die mit verschiedenen Namen belegt sind, eine in Verwitterung begriffene Masse, der das Eisenoxyd, was die vorstehende Analyse angiebt, wohl nur als Hydrat beigemengt ist. In Bezug auf das Natron bemerke ich noch, dass dasselbe lithionhaltig zu sein scheint, indem durch Behandlung desselben mit Alkohol und Aether eine Spur eines weissen, sehr zerfliesslichen Salzes ausgezogen werden konnte, welches die Weingeistflamme stark purpurroth färbte.

Bonn, den 26. März 1860.

LVIII.
Mittheilungen aus dem Laboratorium

Von

R. Schneider.

(Aus d. Monatsber. d. Berl. Acad. Februar 1860.)

I.
Vorläufige Mittheilung über das Verhalten des Stibäthyls gegen Sulfocyanallyl (Senföl).

Aus den vortrefflichen Untersuchungen von Hofmann ist bekannt, dass der Harnstoff, der als ein Diamin von der Formel

$$N_2\begin{cases}\ddot{\underset{\smile}{C_2}}O_2\\ H_2\\ H_2\end{cases}$$

aufgefasst werden kann, der mannichfaltigsten Substitutionen fähig ist. Von diesen Substitutionen wird nicht nur (wie etwa im Aethyl- und Diäthylharnstoff) der Wasserstoff getroffen, sondern auch das Radical Carbonyl kann durch ein entsprechendes schwefelhaltiges Radical ($\ddot{\underset{\smile}{C_2}}S_2$) vertreten werden. Ja sogar ein Theil des Stickstoffs mag sich der Substitution nicht zu entziehen: er kann, wie Hofmann gefunden hat, durch die derselben natürlichen Familie angehörigen Elemente Phosphor und Arsenik vertreten werden. Ein durch derartige Substitutionen gebildeter complicirter Harnstoff wurde von Hofmann erhalten bei der Einwirkung von Triäthylphosphin auf Sulfocyanphenyl. Die rationelle Formel dieses Körpers, die sofort seine Beziehung zum Harnstoff erkennen lässt, ist diese:

$$NP\begin{cases}\ddot{\underset{\smile}{C_2}}S_2\\ (C_4H_5)_2\\ C_4H_5.C_{12}H_5\end{cases}$$

Es konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit vorausgesetzt werden, dass das Stibäthyl auf Sulfocyanverbindungen organischer Radicale in ähnlicher Weise wie das Tri-

äthylphosphin einwirken werde, unter Bildung von Substanzen, die auf den Harnstofftypus bezüglich sein mussten. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt gefunden. Wird ein Gemisch äquivalenter Mengen von Stibäthyl und Sulfocyanallyl (Senföl) in zugeschmolzenen Röhren kurze Zeit einer mässigen Wasserbadwärme ausgesetzt, so erfüllt sich die Röhre beim Erkalten der Flüssigkeit mit nadelförmigen, seidenglänzenden Krystallen. Dieselben haben anfangs eine gelbliche Farbe, können aber durch Umkrystallisiren aus Weingeist farblos erhalten werden. Beim Zusatz von Aether zu einer alkoholischen Auflösung derselben erhält man sie als ein blendend weisses Haufwerk feiner verfilzter Nadeln.

Die Bildung dieser Substanz und ihr Verhalten lassen über die Zusammensetzung derselben kaum einen Zweifel übrig. Diese ist ausgedrückt durch die empirische Formel:

$$C_{20}H_{20}NSbS_2.$$

Die rationelle Formel dagegen, aus der, wenn man sich der typischen Anschauungsweise bedient, leicht die Beziehungen des neuen Körpers zum Harnstoff erhellen, ist diese:

$$NSb\begin{cases}\overset{''}{C_2S_2}\\(C_4H_5)_2\\C_4H_5.C_6H_5\end{cases}$$

Die Verbindung kann hiernach aufgefasst werden als ein Harnstoff, in dem die Hälfte des Stickstoffs durch Antimon, in dem ferner das zweiatomige Radical Carbonyl durch das entsprechende Sulfocarbonyl und in dem endlich sämmtlicher Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist und zwar zu $\frac{3}{4}$ durch Aethyl, zu $\frac{1}{4}$ dagegen durch Allyl.

Mit gleichem Rechte könnte man die neue Verbindung ansehen als Thiosinnamin, in dem die Elemente des Ammoniaks durch die des Stibäthyls vertreten sind, wie eine Vergleichung der beiden folgenden Formeln zeigt:

Thiosinnamin.	Neue Verbindung.
$N_2\begin{cases}\overset{''}{C_2S_2}\\H.C_6H_5\\H_2\end{cases}$	$NSb\begin{cases}\overset{''}{C_2S_2}\\C_4H_5.C_6H_5\\(C_4H_5)_2\end{cases}$

Die Complicirtheit ist zu gross, als dass ein kurzer bezeichnender Name für dieselbe vorgeschlagen werden könnte. — Ueberraschend ist, dass sie sich trotz ihrer so complicirten Zusammensetzung in ihrem äusseren Habitus dem Harnstoff, dem einfachsten Diamin, noch so unverkennbar ähnlich zeigt.

Herr Schellbach, der mit der näheren Untersuchung dieser Substanz beschäftigt ist, wird später Ausführlicheres darüber mittheilen.

II.

Ueber das Verhalten des Jods gegen Zweifach-Schwefelzinn.

Ein inniges Gemenge von 1 Aeq. Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold) und 2 Aeq. Jod, wenn es bei Luftabschluss (unter Kohlensäure) langsam erhitzt wird, verflüssigt sich und giebt unter Hinterlassung eines sehr unbedeutenden Rückstandes einen krystallinischen Sublimat von der Farbe des Quecksilberoxydes. Vor diesem Sublimat (im Retortenhalse) erscheinen gewöhnlich einzelne faserförmige, dunkelgefärbte Krystalle, die an der Luft schnell Jod verlieren mit Hinterlassung von Schwefel, und die demnach aus Jodschwefel zu bestehen scheinen. Die Menge derselben war stets zu gering, als dass ihre Zusammensetzung sich genau hätte feststellen lassen.

Jener gelbrothe Sublimat enthält nun Zinn, Jod und Schwefel als wesentliche Bestandtheile. In Schwefelkohlenstoff, ebenso in Chloroform, löst er sich leicht und ohne Zersetzung mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung giebt beim Verdampfen und zwar bis auf den letzten Tropfen schöne Krystalle von der Farbe des zweifach-chromsauren Kalis, über deren Form ich mir weitere Angaben vorbehalte. Sie zeigen häufig gekrümmte Flächen, wodurch die Erkennung der Form erschwert ist.

Schon durch Wasser von gewöhnlicher Temperatur werden diese Krystalle leicht zersetzt: es tritt Jodwasserstoffsäure in Lösung, während ein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel sich abscheidet. Ammoniakflüssigkeit und verdünnte Sodalösung bewirken eine ganz ähnliche Zersetzung. Auch durch Salzsäure findet unter Abscheidung

von Schwefel sofort Zersetzung statt; die dabei erhaltene Lösung giebt mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

Das Aequivalentverhältniss, in welchem Zinn, Jod und Schwefel in dieser Verbindung enthalten sind, ist durch die Zahlen 1 : 2 : 2 ausgedrückt. Berücksichtigt man neben diesem Zahlenverhältniss das oben erwähnte Verhalten der Substanz gegen Reagentien, so wird man als rationellen Ausdruck für ihre Zusammensetzung kaum einen anderen finden als diesen: SnSJ, SJ. Darnach würde die Substanz als eine Verbindung von Jodschwefelzinn mit Jodschwefel zu betrachten sein. — Es scheint, dass bei der Einwirkung von Jod auf einige andere Schwefelmetalle Verbindungen entstehen, die der hier besprochenen analog zusammengesetzt sind und die Jodschwefel als wesentlichen Bestandtheil enthalten.

Ich bemerke schliesslich, dass Zweifach-Schwefelzinn von einer siedenden Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen wird.

III.

Ueber das Jodantimon und die Isomorphie desselben mit dem Jodwismuth.

Der Verf. hat früher eine Methode zur Darstellung von schön krystallisirtem Dreifach-Jodwismuth angegeben. Dieselbe besteht darin, dass man ein inniges Gemenge von 1 Aeq. Schwefelwismuth und 3 Aeq. Jod in einem langhalsigen lose bedeckten Glaskolben allmählich so stark und so lange erhitzt, bis der ganze Kolben mit dunkelrothbraunen Dämpfen erfüllt ist. Beim langsamen Erkalten condensirt sich das Jodwismuth an den Wänden des Kolbens zu grossen schwarzen Krystallblättern von lebhaftem Metallglanz. Die Krystalle sind an der Luft unveränderlich und geben zerrieben ein dunkelbraunes Pulver.

Bekanntlich wird auch beim directen Zusammenschmelzen von Jod und Wismuth Jodwismuth erhalten, doch bilden sich in diesem Falle nicht so leicht gute Krystalle. Es scheint, dass bei Anwendung von Schwefel-

wismuth der mit den Dämpfen des Jodwismuths auftretende Schwefeldampf, indem er sich zu schwefliger Säure oxydirt, das Jodwismuth während der Krystallisation vor der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs schützt.

Auf ganz ähnliche Weise wie das Jodwismuth kann auch das Jodantimon in grösseren, blätterförmigen Krystallen erhalten werden. Beim Erhitzen eines Gemenges von 1 Aeq. Schwefelantimon und 3 Aeq. Jod bildet sich anfangs ein orangerother, schwefelhaltiger, aus kleinen Blättchen und Nadeln bestehender Sublimat, der sich in den oberen Theilen des Kolbens verdichtet. Dieser Sublimat ist früher von Henry und Garot als eine besondere chemische Verbindung von der (wohl etwas unwahrscheinlichen) Formel $Sb.S_3J_3$ beschrieben worden. Gleichzeitig mit diesem Sublimat bilden sich in den unteren heisseren Theilen des Kolbens grosse mohnrothe Blätter. Diese bestehen aus reinem Jodantimon.

Die Krystalle des Jodantimons sind, wie schon Nicklès vor einiger Zeit angegeben hat, dünne sechsseitige Tafeln. Sie stimmen in der Form genau überein mit denen des Jodwismuths. Jodwismuth und Jodantimon bieten also ein neues, und man kann hinzufügen ein schönes Beispiel isomorpher Substanzen dar.

Das Jodantimon löst sich, wenn auch nicht leicht, doch vollständig in Schwefelkohlenstoff. Aus einer solchen Lösung scheidet es sich beim Erkalten in kleinen, aber sehr scharf ausgebildeten glänzenden Blättern ab, die eine etwas hellere Farbe haben als die durch Sublimation erhaltenen. — Durch ätzende und kohlensaure Alkalien wird dem Jodantimon schnell der ganze Jodgehalt entzogen, unter Abscheidung von reinem Antimonoxyd. Mit den Jodverbindungen positiver Metalle bildet es eine Reihe zum Theil sehr schöner Doppelsalze, die jetzt in meinem Laboratorium bearbeitet werden, und über die demnächst Ausführlicheres mitgetheilt werden wird.

IV.
Ueber Wismuth- und Antimonjodosulfuret.

Schon gelegentlich meiner früheren Mittheilung über die Darstellung des Jodwismuths aus Jod und Schwefelwismuth habe ich angegeben, dass nach beendigter Sublimation am Boden des Kolbens ein spröder, krystallinisch-strahliger Rückstand bleibt, der Wismuth, Schwefel und Jod enthält. Bei näherer Untersuchung hat sich gezeigt, dass dieser Rückstand aus etwas unverändertem Jodwismuth, zum grössten Theil aber aus einer Verbindung besteht, die nach der Formel $BiJS_2$ zusammengesetzt ist. Diese Verbindung findet sich unter der Form kleiner glänzender stahlgrauer Krystallnadeln in die Masse des Jodwismuths eingelagert und kann daraus durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure, worin das Jodwismuth sich löst, leicht ausgesondert werden.

Diese Verbindung wird stets und am leichtesten erhalten, wenn man in schmelzendem Jodwismuth so viel pulverisirtes Schwefelwismuth auflöst, als jenes aufzunehmen vermag. Beim Erkalten erfüllt sich die Masse mit zahlreichen Krystallen der neuen Verbindung, die von dem Jodwismuth, in das sie eingelagert sind, durch verdünnte Salzsäure befreit werden können.

Diese Verbindung kann bezeichnet werden als *Wismuthjodosulfuret* ($BiJS_2$); sie lässt sich aber auch betrachten als aus 1 Aeq. Jodwismuth und 2 Aeq. Schwefelwismuth zusammengesetzt $= BiJ_3, 2BiS_3$. Sie hat äusserlich viel Aehnlichkeit mit dem Wismuthglanz und scheint, so weit sich bei der mikroskopischen Betrachtung erkennen lässt, mit diesem dieselbe Gestalt zu haben. In ihrem Verhalten gegen chemische Reagentien ist sie dem früher von mir beschriebenen Wismuthchlorosulfuret ($BiClS_2$) äusserlich ähnlich, was bei der analogen Zusammensetzung beider Substanzen nicht befremden kann.

Unter ganz ähnlichen Verhältnissen wie bei der Darstellung des Jodwismuths das Wismuthjodosulfuret, wird bei der Darstellung des Jodantimons die entsprechende Antimonverbindung, das *Antimonjodosulfuret*, erhalten. Am leich-

testen wird diese Substanz gewonnen beim Auflösen von Schwefelantimon in schmelzendem Jodantimon und Behandeln der erstarrten Masse mit verdünnter Salzsäure.

Die Krystalle des Antimonjodosulfurets besitzen, wenn sie unverletzt sind, lebhaften Metallglanz, sind von dunkelrothbrauner Farbe, unter dem Mikroskop mit rubinrother Farbe durchscheinend und geben ein dunkelkirschrothes Pulver. Sie haben eine unverkennbare Aehnlichkeit mit den Krystallen des Rothspiessglanzerzes, zu dem sie auch durch ihre Zusammensetzung in eine sehr nahe Beziehung gestellt sind. Sie können nämlich als solches betrachtet werden, in dem der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge von Jod vertreten ist. — Der einfachste formularische Ausdruck für ihre Zusammensetzung ist $SbJS_2$; doch lassen sie sich auch betrachten als eine Verbindung von 1 Aeq. Jodantimon mit 2 Aeq. Schwefelantimon $= SbJ_3, 2SbS_3$.

Ich hoffe, dass die Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, aus dieser Verbindung auf künstlichem Wege Rothspiessglanzerz darzustellen, bald zu günstigen Resultaten führen werden.

Die Methode, nach der die hier beschriebenen Verbindungen erhalten werden, bietet desshalb einiges Interesse, weil sie zeigt, dass die schmelzenden Chlor-, Brom- und Jodmetalle vortreffliche Lösungsmittel für die entsprechenden Schwefelverbindungen sind. Diese letzteren scheiden sich aus solchen Lösungen entweder unverändert und dann bisweilen sehr schön krystallisirt (z. B. Einfach-Schwefelzinn) wieder ab, oder sie bilden — und diess ist der häufigere Fall — krystallisirte Verbindungen nach Art der eben beschriebenen. So krystallisirt, wie ich früher gezeigt habe, aus einer Auflösung von Zinnober in schmelzendem Quecksilberchlorid die Verbindung Hg_2ClS_2, aus einer Auflösung von Schwefelwismuth in schmelzendem Chlorwismuth die Verbindung $BiClS_2$ u. s. w.

V.

Ueber eine neue Verbindung des Wismuths mit Jod und Sauerstoff.

Bei Versuchen, durch anhaltendes Erhitzen von derbem Jodwismuth in einem lose bedeckten Thontiegel diese Substanz in grösseren Krystallen darzustellen, wurde unter einer oberen Decke von krystallinischem Jodwismuth eine schön kupferrothe Masse erhalten, die aus kleinen glänzenden, zu Krusten zusammengehäuften Krystallblättchen bestand. Wiederholte Versuche gaben immer dasselbe Resultat, so dass allmählich ein grosser Theil des angewandten Jodwismuths in diese rothe Substanz verwandelt wurde. — Am Boden des Tiegels befand sich eine dünne Schicht von gelbem, krystallinisch blättrigen Wismuthoxyd. Diess liess vermuthen, dass auch die rothe Substanz durch die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf das Jodwismuth entstanden sein möge. Diese Vermuthung hat sich vollkommen bestätigt gefunden, denn die Substanz enthält Wismuth, Jod und Sauerstoff als wesentliche Bestandtheile und zwar in Verhältnissen, die in der Formel $BiJO_2$ ihren einfachsten Ausdruck finden.

Diese Verbindung entspricht also der vorher als Wismuthjodosulfuret bezeichneten, worin der Schwefel durch eine äquivalente Menge von Sauerstoff vertreten ist. Sie könnte demnach als ein Wismuthoxyjodid — (richtiger vielleicht Wismuthjodoxyd) — angesehen werden; sie lässt sich indess auch betrachten als eine Verbindung von 1 Aeq. Jodwismuth mit 2 Aeq. Wismuthoxyd $= BiJ_3, 2BiO_3$.

Die Eigenschaften derselben sind folgende: glänzende, kupferrothe, rhombische Blättchen, die bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft veränderlich sind. Bei Luftabschluss erhitzt sind sie zum Theil unzersetzt sublimirbar. Bei starkem Erhitzen unter Luftzutritt geben sie Jod ab und hinterlassen gelbes krystallinisches Wismuthoxyd. — Weder von kaltem noch von siedendem Wasser werden sie bemerkbar angegriffen; auch widerstehen sie mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit der Einwirkung verdünnter wässriger ätzender kohlensaurer Alkalien. Durch ein Ge-

misch von Kalilösung und Schwefelammonium dagegen werden sie unter Abscheidung von schwarzem Schwefelwismuth zersetzt. In Salzsäure lösen sie sich schon in der Kälte mit gelber Farbe. Von Salpetersäure werden sie unter Ausscheidung von Jod zersetzt.

LIX.
Chemische Notizen.

Von

Dr. Julius Löwe.

(Im Auszuge aus dem Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1858—59.)

I.
Ueber die Eigenschaften und Zusammensetzung des oxalsauren Kupferoxydes.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Kupfervitriol mit einem schwachen Ueberschusse von Oxalsäure, so entsteht bekanntlich ein blassblauer Niederschlag, welcher eine Verbindung von Oxalsäure, Kupferoxyd und Wasser ist. Seine procentische Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt, und selbst über seine Eigenschaften herrschen widersprechende Angaben. 60—70 Gran reines schwefelsaures Kupferoxyd wurden in Wasser gelöst und mit einer mässig concentrirten wässrigen Lösung von reiner Oxalsäure in schwachem Ueberschusse versetzt. Es bildete sich ein höchst feiner, blass grünlichblauer Niederschlag, welcher sich zum grössten Theil schnell am Boden des Gefässes ablagerte, zum kleineren Theil hingegen noch längere Zeit in der darüber stehenden Flüssigkeit suspendirt blieb. Erst als sich die Flüssigkeit nach fast 12stündigem Stehen geklärt hatte, wurde zur Filtration geschritten. Die Flüssigkeit läuft trübe ab. Die Filtration gelingt aber vollständig bei Anwendung eines doppelten Filters;

das farblose saure Filtrat gab keine Spur von Kupferoxyd zu erkennen. Wenn Thomson angiebt, dass aus einer wässrigen Kupfervitriollösung mittelst Oxalsäure nur die Hälfte des Kupferoxydes als oxalsaures Salz gefällt wird, so bedarf seine Angabe einer Berichtigung. Sobald A. Vogel, welcher übrigens die Behauptung Thomson's schon ausser Kraft setzte, beim Abdampfen der vom Niederschlage abgegossenen Flüssigkeit zum Syrup geringe Mengen sich absetzenden Salzes wahrnahm, so rührte diess nur daher, dass geringe Mengen des höchst feinen Präcipitates mechanisch in das Filtrat übergeführt wurden. Es ist sogar nothwendig, dass man die ausgefällte Flüssigkeit einige Zeit in der Ruhe stehen lässt, indem eine völlige Abscheidung des Salzes erst nach Ablauf einiger Zeit erfolgt, so dass bei unmittelbarer Filtration sich aus dem Filtrate stets geringe Mengen des Niederschlages absetzten und hierdurch dasselbe schwach trüben. Das zwischen Fliesspapier mit Hülfe der Presse scharf getrocknete Salz stellt ein hellgrünblaues höchst zartes Pulver dar, welches beim schwachen Glühen in Kohlensäure, Wasser und metallisches Kupfer zerfällt. Von einem Ueberschusse von Oxalsäure wird es nicht aufgenommen und zeigt sich selbst in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure vollständig unlöslich. Von kaustischem Ammoniak wird es unter lasurblauer Färbung der ammoniakalischen Flüssigkeit leicht aufgenommen, welche Lösung nach einiger Zeit harte, lichtblaue Säulen absetzt. Selbst bei 120° C. getrocknet, lässt es sich nicht vollständig wasserfrei erhalten, sondern liefert beim Glühen immer noch Spuren von Feuchtigkeit. Allein von constanter Zusammensetzung gewinnt man es, wenn man nach eben angegebener Art dasselbe scharf zwischen Fliesspapier auspresst und zwar so lange, als letzteres noch eine Spur von Feuchtigkeit zu erkennen giebt. Da das Salz unter dieser Operation sich zu festeren Stücken zusammenballt, so ist es nothwendig, dass man es öfters im Mörser zerreibt und darauf von Neuem zwischen Fliesspapier unter der Presse behandelt. Ein so dargestelltes Salz diente zur quantitativen Analyse. Zur Bestimmung des Kupfergehaltes wurden die

nachstehenden Gewichtsmengen in einer Kugelröhre unter einem Strome reinen trockenen Wasserstoffgases durch Glühhitze zersetzt und das so erhaltene reine metallische Kupfer gewogen und auf Oxyd berechnet. Es wurden genommen oxalsauren Kupferoxydes

	I.	II.
	= 0,6558 Grm.	= 0,9154 Grm.

Es wurden gefunden nach der Reduction metallisches Kupfer:

	= 0,2612 Grm.	= 0,3642 Grm.
p.C.	= 39,829 „	= 39,786 „
CuO	= 49,880 „	= 49,825 „ entsprechend.

Mittel = 49,853 Kupferoxyd.

Wasser und Kohlensäure wurden durch Glühen und Verbrennen des Salzes in einem Luftstrome bestimmt.

Zur Wasserbestimmung wurden folgende Gewichtsmengen oxalsauren Kupferoxydes genommen.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
= 0,9532	= 0,5678	= 0,8722	= 0,7566	= 0,7214	= 0,9262

Nach dem Glühen wurde die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre gefunden:

	= 0,0496	= 0,0310	= 0,0450	= 0,0400	= 0,0390	= 0,0478
p.C.	= 5,204	= 5,460	= 5,159	= 5,286	= 5,406	= 5,160

Mittel = 5,279 p.C. Wasser.

Zur Bestimmung der Oxalsäure wurden genommen Salz:

	I.	II.	III.
	Grm.	Grm.	Grm.
	= 0,7214	= 0,9262	= 0,7566
Gefunden CO_2	= 0,3958	= 0,5060	= 0,4130

Diese gefundenen Gewichtsmengen Kohlensäure entsprechen wasserfreier Oxalsäure:

	= 0,3238	= 0,4140	= 0,3379
p.C.	= 44,885	= 44,698	= 44,660

Mittel = 44,748 p.C. Oxalsäure.

Das oxalsaure Kupferoxyd hat somit folgende procentische Zusammensetzung:

CuO	= 49,853
Ö	= 44,748
HO	= 5,279
	99,880

Diese procentische Zusammensetzung entspricht der Formel:

$$2(CuO, C_2O_3) + HO,$$

wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich,

		In 100 Th. berechnet.	Gefunden nach Analyse.
2(CuO)	= 79,4	49,502	49,852
$2(C_2O_3)$	= 72,0	44,888	44,748
HO	= 9	5,610	5,297
	160,4 Aeq.	100,000	99,880

Das oxalsaure Kupferoxyd durch behutsames Erhitzen vollständig zu entwässern, wie Döbereiner angiebt, ist mir nicht gelungen; denn als ich verschiedene Gewichtsmengen bei 120° C. fast über 2 Stunden im Luftbade erhitzte, fand ich nach der Reduction durch Wasserstoffgas nach der einen Analyse = 40,775 p.C. metallisches Kupfer = 51,065 p.C. Oxyd, nach der anderen 40,802 p.C. Metall = 51,099 Oxyd, während das wasserfreie Salz einem Gehalte von 52,444 p.C. Oxyd entspricht. Als ich die Temperatur von 120° C. um einige Grade überschritt, nahm das getrocknete Pulver eine bräunliche Farbe in Folge theilweiser Zersetzung an. Fernere Versuche werden hoffentlich genauer feststellen, bis zu welcher Grenze die Austrocknung stattfinden kann.

II.

Ueber das Verhalten des metallischen Zinks zu einer Lösung von Alaun.

Behandelt man eine wässrige Auflösung von Alaun in der Kälte mit granulirtem Zink, so wird das Metall, wenn schon schwach, von der sauer reagirenden Alaunlösung angegriffen. Heftiger zeigt sich die Erscheinung der Auflösung an dem Metall, wenn man ein gegossenes reines Stückchen desselben mit einem Stückchen Platinblech verbindet und zwar in der einfachen Art, dass man

eine Alaunlösung in einen Kolben giebt und auf dessen Boden das Platinblech legt, auf welch letzteres dann das metallische Zink zu ruhen kommt. Man sieht sogleich, wenn das Zink mit dem Platinstreifchen in Contact kommt, eine nicht unerhebliche Menge Wasserstoffgasblasen an der Fläche des letzteren sich anlegen, welche sich mehr und mehr vergrössern und darauf von ihm ablösen. Lässt man das Ganze, ohne zu erwärmen, einige Tage in der Ruhe stehen, so fängt die klare, frisch vor dem Versuche filtrirte Alaunlösung sich an schwach zu trüben, und auf dem Boden des Kolbens sammelt sich ein leichter weisser Schlamm, bestehend aus mikroskopischen Krystallen. Da dieses Sediment die Fläche des Platinblechs und des Zinks verhüllt, so stört es nach einiger Zeit den metallischen Contact beider und vermindert somit die Gasentwickelung, wenn schon die Alaunlösung noch immer ziemlich stark gesättigt ist. Reinigt man jedoch mit Hülfe eines Glasstabes beide Metalle, oder schüttelt man die Auflösung mässig, so, dass durch gegenseitige Reibung der Metalle der Ueberzug sich mechanisch ablöst, so beginnt darauf die Gasentwickelung mit gleicher Stärke, sobald man die angeführten Bedingungen wieder in Kraft bringt. Eine kleine Menge dieses Niederschlages auf einem Filter gesammelt und unter dem Exsiccator getrocknet, stellte ein höchst lockeres zartes Pulver dar, welches im Wasser unlöslich, hingegen schon durch verdünnte Salzsäure mit Leichtigkeit aufgenommen wurde. Die Analyse desselben ergab in 100 Theilen folgende procentische Zusammensetzung:

Thonerde	= 49,214	p.C.
Schwefelsäure	= 23,769	„
Wasser	= 26,594	„
	99,577	p.C.

Diese procentische Zusammensetzung entspricht nahe der Formel:

$$5(Al_2O_3SO_3)+3(Al_2O_3\,3HO)+16\ aq.$$

als die eines basisch-schwefelsauren Thonerdesalzes, aus welchem sich nachstehende procentische Zusammensetzung berechnet:

			Berechnet.	Gefunden.
8	Thonerde	= 411,2	49,175	49,214
5	Schwefelsäure	= 200,0	23,918	23,769
25	Wasser	= 225,0	26,907	26,594
		835,2	100,000	99,577

Kocht man die Alaunlösung einige Zeit mit dem metallischen Zink nach angegebener Art, so erhält man ebenfalls einen Niederschlag, allein begabt mit anderen Eigenschaften. Ich fand ihn nach einem Versuche unlöslich oder doch nur in geringer Menge löslich in verdünnter Salzsäure, und selbst eine stärkere Säure brachte denselben nicht zum völligen Verschwinden, obschon er mit dieser in der Wärme behandelt wurde. Es zeigte sich in dem gewonnenen Präcipitate ein Gehalt von Zinkoxyd. Vielleicht, dass ein Gehalt von viertel-schwefelsaurem Zinkoxyde diese Verschiedenheit bedingt, da bekanntlich letzteres Salz sich beim Kochen einer Zinkvitriollösung mit metallischem Zink bildet, und die Bedingungen zur Bildung dieses Salzes hier gegeben sind. Setzt man ebenso den reinen Niederschlag nur einer schwachen Glühhitze aus, so zeigt er ebenfalls die Unlöslichkeit selbst in stärkeren kochenden Säuren.

LX.

Chemische Beiträge.

Von

Carl Diehl, stud. chem.

(Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Dr. Julius Löwe.)

(Aus dem Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1858—1859.)

I.

Ueber das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu schwefelsaurem Kalk.

Behandelt man schwefelsauren Kalk mit überschüssiger gesättigter Lösung von unterschwefligsaurem Natron

bei gewöhnlicher Temperatur, so löst sich ersterer ziemlich leicht und vollständig auf. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Auflösung, die an der Luft unveränderliche Flüssigkeit trübt sich, längere Zeit der Siedhitze ausgesetzt, durch Spuren ausgeschiedenen feinvertheilten Schwefels; sie zeigt die Reactionen der Kalksalze. Kohlensaures Kali fällt kohlensauren Kalk, oxalsaures Kali oxalsauren Kalk, Säuren scheiden den Gyps gemengt mit Schwefel wieder aus, indem sie die Säure des Lösungsmittels in schweflige Säure und Schwefel zersetzen.

Die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in unterschwefligsaurem Natron gründet sich auf die grosse Neigung des letzteren mit anderen unterschwefligsauren Salzen in Wasser leicht lösliche Doppelsalze zu bilden, es entsteht unterschwefligsaurer Kalk ($CaO.S_2O_2 + 6$ aq. Herschel) und schwefelsaures Natron; das entstandene Kalksalz löst sich darauf in dem überschüssigen unterschwefligsauren Natron zu einem Doppelsalze. Versetzt man die Lösung mit Alkohol, so wird sämmtlicher Kalk in Gestalt eines solchen Doppelsalzes als schwere, ölige, zu weissen nadelförmigen Krystallen erstarrende Flüssigkeit abgeschieden, gemengt mit dem in Alkohol unlöslichen überschüssigen unterschwefligsauren Natron.

Das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu Gyps bietet ein einfaches Mittel, den Kalk von den übrigen in Wasser unlöslichen alkalischen Erden in Form schwefelsaurer Salze zu trennen. In Folge der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser lässt sich jedoch dessen Trennung vom schwefelsauren Kalk nur qualitativ ausführen. Ein Theil schwefelsaurer Strontian löst sich nämlich in 6805 Theilen Wasser bei 14° C. (Fresenius, analytische Belege) und es entsteht somit bei der quantitativen Analyse ein nicht unbedeutender Verlust. Um den schwefelsauren Kalk von dem in Wasser so gut wie unlöslichen schwefelsauren Baryt zu trennen, behandelt man das Gemenge beider Salze mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron und erwärmt gelinde zur Beschleunigung der Auflösung zwar um so mehr, da ja bekanntlich das unterschwefligsaure

Natron eines derjenigen Salze ist, welche bei ihrer Auflösung grosse Kälte erzeugen. Um sicher zu sein, dass aller schwefelsaurer Kalk gelöst ist, behandelt man die Salze wiederholt mit der Salzlösung, bis eine Probe des Filtrats keine Reaction auf Kalk mehr zu erkennen giebt. Darauf sammelt man den unlöslich gebliebenen schwefelsauren Baryt auf einem Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht ihn, im Filtrat hingegen bestimmt man den Kalk mit oxalsaurem Kali oder Ammon nach der gewöhnlichen Methode.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons setzt bekanntlich selbst in verschlossenen Gefässen Schwefel ab, indem schwefligsaures Natron entsteht, auch im krystallinischen Zustande findet ja dieses statt. Bei genauen Analysen ist es daher nöthig, die Krystalle nie direct in dem Wasser aufzunehmen, in welchem die zu lösenden Salze suspendirt sind, sondern bei jedesmaliger Anwendung des Salzes eine frischfiltrirte Lösung desselben zu benutzen; ferner müssen die Salze, welche man mit unterschwefligsaurem Natron in Contact bringen will, vollkommen neutral und gut ausgewaschen sein, da die geringste Menge einer stärkeren freien Säure die Säure des Salzes zersetzen würde.

Zur Prüfung dieser Methode wurde folgender Versuch angestellt:

Es wurden genommen	$BaO.SO_2$	= 2,239
	$CaO.SO_2$	= 1,0055
entsprechend	$CaO.$	= 0,4140
Es wurden gefunden	$BaO.SO_2$	= 2,238
	$CaO.CO_2$	= 0,7394
entsprechend	$CaO.$	= 0,4140

Ein weiterer Versuch ergab, dass die Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron nicht etwa auf der Löslichkeit jenes in dem vorhandenen Wassergehalt beruht (1 Th. schwefelsaurer Kalk löst sich in 430 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, in 460 Th. Wasser bei 100° C. Poggiale), sondern dass der schwefelsaure Kalk sich jedenfalls in we-

niger als dem zehnten Theil des nöthigen Wassers löst, wenn diesem Krystalle von unterschwefligsaurem Natron in trockenem Zustande zugesetzt werden.

II.

Das Verhalten des unterschwefligsauren Natrons zu den Eisencyanür- und Eisencyanid-Verbindungen

Des Kaliums.

Das Kalium-Eisencyanid: $3KaCy, Fe_2Cy_3$, oder rothes Blutlaugensalz genannt, wird durch unterschwefligsaures Natron zu Kalium-Eisencyanür: $2KaCy, FeCy$ reducirt. Versetzt man Lösung von rothem Blutlaugensalz mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so erfolgt die Reduction fast momentan, was sich mittelst der Reaction auf Eisenoxydsalze erkennen lässt. Die Flüssigkeit trübt sich durch ausgeschiedenen Schwefel; lässt man aber diesen sich ruhig absetzen, so erhält man ein klares Filtrat, aus welchem beim Stehen an der Luft grosse citrongelbe quadratische Säulen und Tafeln von gelbem Blutlaugensalz anschiessen, die durch Umkrystallisiren von etwa beigemengtem überschüssigen unterschwefligsauren Natron vollkommen rein erhalten werden können.

Des Zinks.

Das Zink-Eisencyanür: $2ZnCy, FeCy$ ist der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in Zinkoxydsalzlösungen hervorbringt, er ist in unterschwefligsaurem Natron vollkommen unlöslich.

Das Zink-Eisencyanid: $3ZnCy, Fe_2Cy_3$ wird durch rothes Blutlaugensalz aus Zinkoxydsalzlösung erhalten; seine gelbbraune Farbe geht bei Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron in Weiss über, es wird zu Zinkeisencyanür reducirt und bleibt als solches ungelöst.

Des Kupfers.

Versetzt man Kupferoxydsalzlösung mit Blutlaugensalz, so entsteht ein Kaliumsalz enthaltender braunrother Niederschlag von Kupfer-Eisencyanür: $2CuCy, FeCy$; diese

Verbindung wird von einer gesättigten Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit Leichtigkeit gelöst.

Das Kupfer-Eisencyanid: $3CuCy, Fe_2Cy_3$, als schmutzig gelbbrauner Niederschlag aus Kupferoxydsalzlösung mittelst Kaliumeisencyanid erhalten, wird mit unterschwefligsaurem Natron behandelt, im Momente zu rothem Kupfereisencyanür reducirt und als solches gelöst.

Beide Lösungen trüben sich beim Erhitzen, sowie wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt werden; im ersten Falle scheidet sich schwarzes Schwefelkupfer mit Schwefel gemengt aus, im zweiten Falle etwas Schwefel. Filtrirt man diesen ab und verwahrt das Filtrat in verschlossenen Gefässen, so bleibt es vollkommen klar und farblos bis gelblichweiss; der Luft ausgesetzt färbt es sich schnell blau; beim Verdunsten hinterlässt es gelbe Krystalle, welche sich in Wasser zu einer farblosen, schnell blauwerdenden Flüssigkeit lösen. Sie zeigen die Reactionen der Kupferoxydulsalze: Kali, Natron fällen bräunlichgelbes Oxydulhydrat; kohlensaures Kali, Ammoniakflüssigkeit und kohlensaures Ammon bewirken keine Niederschläge; gelbes und rothes Blutlaugensalz fällen weisse und braune Verbindungen, beide lösen sich jedoch sehr schnell in dem überschüssigen unterschwefligsauren Natron; Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelkupfer; Jodkalium bewirkt keinen Niederschlag; metallisches Zink fällt metallisches Blei, gemischt mit Schwefelblei, unter Ausscheidung eines weissen gelatinösen Niederschlags von Ferrocyanzink.

Diese Löslichkeit des Kupfereisencyanürs beruht also auf gegenseitiger Zersetzung unter gleichzeitiger Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul, es entsteht Ferrocyannatrium und schwefligsaures Kupferoxydul, welches letztere sich in dem überschüssigen unterschwefligsauren Natron zu einem in Wasser leicht löslichen Doppelsalze auflöst. Versetzt man die Lösung mit Alkohol, so scheidet sich sämmtliches Kupfer in Form einer schweren öligen Flüssigkeit ab, welche nach kurzer Zeit zu jenem weissen Doppelsalze

erstarrt, welches nach Rammelsberg zusammengesetzt ist: $3(NaO.S_2O_2)+(Cu_2O.S_2O_2)+2HO$*).

Des Mangans.

Das Mangan-Eisencyanür: 2MnCy, FeCy ist noch nicht dargestellt worden. Der röthliche Niederschlag, welcher durch Blutlaugensalz in Manganoxydulsalzlösung hervorgebracht wird, ein Gemenge von Mangan-Eisencyanür mit Kalium-Mangan-Eisencyanür: (2KaCy, FeCy) + (2MnCy, FeCy) wird durch unterschwefligsaures Natron entfärbt, ist aber vollkommen unlöslich.

Des Kobalts.

Kaliumeisencyanür bringt in den Lösungen der Kobaltoxydulsalze einen grünen Niederschlag von Kobalt-Eisencyanür hervor; derselbe färbt sich, der Luft ausgesetzt, ohne Zweifel in Folge stattfindender Oxydation, röthlich-braun. Er ist unlöslich, wird aber, sollte er schon oxydirt sein, zu reinem grünen Kobalt-Eisencyanür reducirt.

Das Kobalt-Eisencyanid ist eine braunrothe Verbindung; behandelt man sie mit unterschwefligsaurem Natron, so wird sie allmählich zu grünem Kobalt-Eisencyanür reducirt; der Ueberschuss des Salzes verhindert alsdann dessen weitere Oxydation an der Luft.

Des Nickels.

Das Nickel-Eisencyanür: 2NiCy, FeCy und Nickel-Eisencyanid: $3NiCy, Fe_2Cy_3$, grünlich-weisse und gelbbraune Verbindungen, durch gelbes und rothes Blutlaugensalz aus Nickeloxydullösung erhalten, verhalten sich ganz analog den Kobaltverbindungen.

Des Bleis.

Blei-Eisencyanür: 2PbCy, FeCy, ein gelbweisser Niederschlag, welchen Kaliumeisencyanür aus Bleisalzen fällt, löst sich sehr schnell in unterschwefligsaurem Natron.

*) Rammelsberg, Pogg. Ann. 1842. LVI, 323.

Der Luft ausgesetzt, trübt sich die Lösung durch ausgeschiedenen feinvertheilten Schwefel, in der Siedhitze mengt sich diesem schwarzes Schwefelblei bei, sie zeigt die Lösung der Bleioxydsalze; Kali fällt weisses, im Ueberschuss lösliches Oxydhydrat; neutrales chromsaures Kali fällt chromsaures Bleioxyd; doppelt chromsaures Kali wirkt in Folge seiner sauren Reaction zersetzend auf das unterschwefligsaure Natron der Lösung, das entstehende chromsaure Bleioxyd färbt sich daher sehr schnell schwarz durch ausgeschiedenen Schwefel und durch ihn entstehendes Schwefelblei; metallisches Zink fällt metallisches Blei, gemengt mit Schwefelblei, unter Ausscheidung von unlöslichem Zink-Eisencyanür. Versetzt man eine Lösung, welche keinen Ueberschuss des Lösungsmittels enthält, mit Jodkalium, so entsteht im ersten Augenblick eine Fällung von Jodblei, welches sich sehr schnell wieder auflöst; enthält die Lösung jedoch Ueberschuss des Salzes, so entsteht gar keine Fällung, in Folge der leichten Löslichkeit des Jodbleis in demselben.

Blei-Eisencyanid: $3PbCy, Fe_2Cy_3$. Versetzt man Bleisalzlösung mit rothem Blutlaugensalz, so erhält man einen braunen, in grösserer Menge Wassers löslichen Niederschlag von Blei-Eisencyanid; es wird durch unterschwefligsaures Natron sehr schnell zu Blei-Eisencyanür reducirt und gelöst, welche Lösung sich ganz wie eine directe Auflösung von Blei-Eisencyanür verhält. Der Vorgang bei der Lösung der Bleiverbindungen ist derselbe wie bei der Lösung der Kupfersalze, es entsteht unterschwefligsaures Bleioxyd und Ferrocyannatrium; ersteres löst sich im überschüssigen unterschwefligsauren Natron zu einem in Wasser löslichen Doppelsalze, man erhält es in krystallinischer Form, wenn man die Lösung mit Alkohol versetzt; es scheidet sich als ölige zu Krystallen erstarrende Flüssigkeit aus, nach Lenz*) der Formel: $PbO.S_2O_2 + 2(NaO.S_2O_2)$ entsprechend.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXX, 99.

Des Eisens.

Ferrocyaneisenkalium: $\frac{Ka}{Fe}(Cy_3Fe)$, eine ursprünglich weisse Verbindung, aus Eisenoxydullösung durch Ferrocyankalium gefällt, färbt sich, der Luft ausgesetzt, sehr schnell blau, es ist unlöslich.

Das Eisenferridcyanür: $Fe_3(Cy_6Fe_2)$, Turnbullsblau, wird durch Behandeln mit unterschwefligsaurem Natron zu blauweissem Ferrocyaneisenkalium reducirt.

Das Ferrocyanideisen: $Fe_4(Cy_9, Fe_3)$, das gewöhnliche Berlinerblau, wird ebenfalls allmählich zu weissblauem Ferrocyaneisenkalium reducirt.

Behandelt man die rothbraune Flüssigkeit, welche entsteht, wenn man Eisenoxydsalzlösung mit rothem Blutlaugensalz versetzt mit unterschwefligsaurem Natron, so entsteht, indem das Salz seine reducirende Kraft sowohl auf das Ferridcyankalium als auf das Eisenoxyd ausübt, Berlinerblau und aus diesem allmählich Ferrocyaneisenkalium. Behandelt man sämmtliche vier Eisenverbindungen lange Zeit mit einem grösseren Ueberschuss des Salzes, so erhält man in allen Fällen zuletzt rein weisses Ferrocyaneisenkalium.

Des Silbers.

Silber-Eisencyanür: $2AgCy, FeCy$ und Silber-Eisencyanid: $3AgCy, Fe_2Cy_3$, weisse und orangerothe Verbindungen, durch gelbes und rothes Blutlaugensalz in Silbersalzlösung hervorgebracht, können nur sehr schwierig rein erhalten werden, da sie sich schon beim Auswaschen zersetzen und blau färben. In Folge des bedeutenden Vereinigungsstrebens der unterschwefligen Säure und des Silberoxyds, sowie des grossen Bestrebens des entstehenden unterschwefligsauren Silberoxyds mit den unterschwefligsauren Alkalien Doppelsalze zu bilden, lösen sich beide Verbindungen in unterschwefligsaurem Natron mit erstaunlicher Leichtigkeit; giesst man Ferrocyansilber direct in die Lösung des Salzes, so findet die Auflösung im Momente des Eingiessens statt, so dass in der Flüssigkeit

kein Niederschlag sichtbar ist. Beide Lösungen trüben sich sehr leicht durch ausscheidenden Schwefel; erwärmt man sie, so fällt Schwefelsilber nieder. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen schwarzes Schwefelsilber; metallisches Zink fällt metallisches Silber und Schwefelsilber; Jodkalium schlägt weissgelbes Jodsilber nieder; dieses löst sich jedoch sehr bald wieder, wenn die Flüssigkeit überschüssiges Lösungsmittel enthält. Nach Lenz*) zerfallen die Doppelsalze des unterschwefligsauren Silbers mit den unterschwefligsauren Alkalien in zwei Klassen: die Salze der ersten Klasse sind in Wasser löslich und werden aus der wässrigen Lösung durch Weingeist gefällt; die Salze der zweiten Klasse sind unlöslich oder schwerlöslich. Hat man nun das Silbereisencyanür in überschüssigem unterschwefligsauren Natron gelöst, so erhält man die in Wasser leichtlösliche Modification des Doppelsalzes; versetzt man die Lösung mit Alkohol, so gewinnt man es in langen seidenglänzenden Nadeln, entsprechend der Formel: $2(NaO.S_2O_2)+AgO.S_2O_2+2HO$; verfährt man auf umgekehrte Weise, giesst man in die Salzlösung so lange Ferrocyansilber, bis man eine gesättigte Lösung hat, so scheidet sich das schwerlösliche Salz als schmutzigweisses Pulver ab, nach der Formel: $NaO.S_2O_2+AgO.S_2O_2+HO$ gebildet.

Des Cadmiums.

Das Cadmium-Eisencyanür: $2CdCy,FeCy$, der weisse Niederschlag, welchen Blutlaugensalz in Cadmiumlösung hervorbringt, ist unlöslich.

Das Cadmium-Eisencyanid: $3CdCy,Fe_2Cy_3$ eine gelbe Verbindung, wird zu weissem Cadmium-Eisencyanür reducirt und bleibt als solches ungelöst.

Des Quecksilbers.

Die Lösungen der Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxyd-Salze werden durch die Lösungen des gelben

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XXXX, 94.

und rothen Blutlaugensalzes gelatinös weiss und rothbraun gefällt. Die Verbindungen, welche in den Oxydulsalzen entstehen, werden durch Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron in schwarzes Schwefelsilber übergeführt; versetzt man dagegen die Verbindungen des Quecksilberoxyds mit dem Natronsalz, so werden sie fast mit derselben Leichtigkeit gelöst, wie die entsprechenden Silberverbindungen; das Oxyd wird dabei nicht reducirt; Kali fällt aus der Lösung gelbes Oxyd; kohlensaures Kali einen rothbraunen Niederschlag; in geringer Menge zugesetzt fällt Schwefelwasserstoff gelbe Verbindungen, in grösserer Menge schwarzes Schwefelquecksilber. Jodkalium bewirkt keine Fällung, da das Jodquecksilber wie Jodkupfer, Jodblei und Jodsilber in unterschwefligsaurem Natron leicht löslich ist.

Nach Rammelsberg*), welcher das unterschwefligsaure Quecksilberoxyd-Kali und unterschwefligsaure Quecksilberoxyd-Ammon analysirt hat, lässt sich das unterschwefligsaure Quecksilberoxyd-Natron nicht in fester Form gewinnen. Er erhielt aus der Lösung von Quecksilberoxyd in unterschwefligsaurem Natron durch Versetzen mit Alkohol eine dickflüssige Masse, welche sich beim Stehen unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzte; behandelt man hingegen eine auf obige Weise erhaltene Lösung von Ferrocyansilber mit Alkohol, so scheidet sich eine in kleinen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung aus, welche sämmtliches Quecksilber enthält, wahrscheinlich in Gestalt eines Doppelsalzes. Weitere Versuche werden die Constitution dieser neuen Verbindung kennen lehren.

Des Zinns.

Zinn-Eisencyanür: 2SnCy,FeCy wird erhalten, wenn man Zinnoxydulsalzlösung mit Blutlaugensalz versetzt; es ist in unterschwefligsaurem Natron unlöslich.

---

*) Pogg. Ann. 1842. LVI, 318.

Zum Gelingen aller dieser Reactionen ist es mehr wie in jedem anderen ähnlichen Falle nöthig, dass sämmtliche mit dem Natronsalze zu behandelnde Verbindungen vollkommen neutral reagirend sind, da im entgegengesetzten Falle äusserst abweichende Erscheinungen auftreten; ebenso rathsam ist es, sämmtliche Reactionen bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden zu lassen.

Die Eigenschaft des unterschwefligsauren Natrons, einen Theil der Eisencyanür-Eisencyanid-Verbindungen zu lösen, lässt sich zu deren qualitativer Trennung benutzen; der systematische Gang ihrer Analyse wie der Cyanverbindungen überhaupt, zerfällt hierdurch in zwei Theile. Behandelt man dieselben, ehe man sie behufs der Entziehung ihres Cyangehaltes mit Kalilauge kocht, mit unterschwefligsaurem Natron, so gehen die Verbindungen des Kupfers, Bleis, Silbers und Quecksilbers in Lösung über, während die übrigen als Rückstand bleiben. Zur Probe wurde ein Gemenge annähernd gleicher Theile von Ferrocyanzink, Ferrocyankupfer, Ferrocyanmangan, Ferrocyankobalt, Ferrocyan-Eisen, -Blei und -Silber kurze Zeit mit dem Natronsalze behandelt, hierauf filtrirt und beide Theile nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse behandelt; sämmtliche vorhandenen Körper liessen sich durch die bekannten Reagentien mit der gewöhnlichen Schärfe nachweisen.

LXI.

Untersuchungen aus dem chemischen Laboratorium zu Breslau.

Mitgetheilt von

Prof. Dr. C. Löwig.

1) Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine Mischung von Jodäthyl und Schwefelkohlenstoff.

Bringt man organische Verbindungen, welche Sauerstoff, Schwefel oder die Haloide enthalten mit den alkalischen Metallen in Berührung, so überziehen sich dieselben in den meisten Fällen sehr bald mit einer Kruste, welche die weitere Einwirkung entweder ganz verhindert oder doch sehr erschwert, und lässt man zugleich eine Temperatur mitwirken, bei welcher die Metalle schmelzen, so ist die Reaction oft so heftig, dass secundäre Producte gebildet werden. Um diess zu vermeiden wende ich schon seit mehreren Jahren, um die Einwirkung des Natriums auf organische Verbindungen kennen zu lernen, nicht mehr das reine Metall, sondern dessen Amalgam an. Dasselbe verändert sich an der Luft nur langsam, das Natrium bietet in demselben dem Körper, welcher dessen zersetzender Einwirkung unterworfen wird, eine grosse Oberfläche dar und bedingt eine gemässigte und gleichförmige Reaction auch dadurch, dass die nicht unbedeutende Verwandtschaft zwischen Natrium und Quecksilber überwunden werden muss. Fast in allen Fällen, in welchen ich das Amalgam in Anwendung gebracht oder durch meine Schüler habe bringen lassen, hat es sich vortrefflich bewährt und meistens werden viel einfachere Resultate erhalten, als bei der Einwirkung des reinen Natriums. Setzt man zu dem Quecksilber nach und nach soviel Natrium, dass das Amalgam nach dem Erkalten vollständig erstarrt und presst man das noch überschüssige Quecksilber ab, so erhält man nach abermaligem Schmelzen und langsamen Erkalten ausgezeichnet schöne oft zolllange Prismen, die

man in wohl verschlossenen Gefässen Monate lang aufbewahren kann, ohne dass eine sichtbare Oxydation zu beobachten ist. Diese Krystalle lassen sich leicht pulvern und können durch Zusatz von Quecksilber in einen mehr oder weniger flüssigen Zustand übergeführt werden. In den meisten Fällen hat das Quecksilber bei der Einwirkung des Amalgams auf die Producte, welche gebildet werden, keinen directen Einfluss, indem es nur die Oberfläche des reagirenden Natriums vermehrt; in andern jedoch nimmt es an denselben wesentlichen Theil, wie z. B. an denen, welche durch Einwirkung des Amalgams auf den Schwefelkohlenstoff allein gebildet werden. Uebergiesst man hingegen das fein geriebene Quecksilbernatrium mit Jodäthyl und bewirkt man durch Schütteln eine innige Berührung, so erfolgt die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, welche man durch äussere Abkühlung vermindern muss; es entweicht reines Aethylgas und das gebildete Jodnatrium ist blendend weiss, dabei entsteht keine Spur von Jodquecksilber. Die Zersetzung eignet sich ganz zu einem Collegienversuch, indem man in kurzer Zeit grosse Cylinder mit Aethylgas füllen kann, nur muss man den Kolben, in welchem sich das Amalgam und das Jodäthyl befindet, beständig schütteln. Ebenso eignet sich das Amalgam sehr gut zur Darstellung der Doppelradicale Methyl-Aethyl, Aethyl-Amyl etc., indem man deren Jodverbindungen zu gleichen Atomen auf dasselbe einwirken lässt.

Schon vor mehreren Jahren (als ich noch in Zürich war) machte ich die Beobachtung, dass, wenn eine Mischung von ungefähr gleichen Atomen Sulfokohlensäure (C_2S_4) und Jodäthyl mit Antimonkalium zusammengebracht wird, keine Spur von Stibäthyl gebildet wird, dass aber nach beendigter Reaction, welche sehr heftig ist und bei welcher sich kein permanentes Gas entwickelt, Aether aus der Masse ein gelb gefärbtes, höchst unangenehm riechendes Oel auszieht, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt. Obschon Wasser, nach der Extraction mit Aether, aus dem Rückstand nicht allein Jodkalium, sondern auch

sulfoantimonsaures Schwefelkalium aufnimmt, so überzeugte ich mich doch, dass das Antimon an der Bildung des Oels keinen directen Antheil hat, indem es auch durch Einwirkung von Kalium auf das genannte Gemisch gebildet wird; aber die Ausbeute an Oel ist sehr gering, indem die Einwirkung sehr bald vollständig aufhört. Wendet man hingegen das Natriumamalgam an, so erhält man dasselbe in grosser Menge.

Bei der Untersuchung dieses Oels unterstützte mich Herr Referendar Dr. Max Scholz, welcher die erhaltenen Resultate in seiner Dissertation: *De basibus organicis arte conficiendis etc.* mitgetheilt hat.

Da wie bereits schon bemerkt wurde, bei der gleichzeitigen Zersetzung des Jodäthyls und der Sulfokohlensäure durch Natrium kein permanentes Gas gebildet wird, so lässt sich dieselbe sehr einfach auf die Weise ausführen, dass man das fast feste und vertheilte Amalgam in einem trocknen Cylinder oder Kolben mit soviel des Gemenges von 1 Th. Sulfokohlensäure und 2 Th. Jodäthyl zusammenbringt, dass es ganz damit bedeckt ist. Man verschliesst das Gefäss und bewirkt durch Schütteln eine möglichst vollständige Berührung, worauf die Reaction nach einigen Minuten beginnt. Zusatz von einigen Tropfen Weingeist beschleunigt dieselbe. Die Einwirkung macht sich sogleich bemerkbar durch die gelbe Färbung, welche die Masse annimmt. Man fährt nun mit dem Schütteln fort und mässigt die starke Wärmeentwickelung, womit der Process begleitet ist, indem man das Gefäss von Zeit zu Zeit in kaltes Wasser stellt; auch muss man öfters das Gefäss öffnen, um den gebildeten Dämpfen einen Ausweg zu gestatten. Verbindet man den Kolben mit dem untern Ende eines kleinen Liebig'schen Kühlers, so verdichten sich in der Abkühlungsröhre die Dämpfe und fliessen wieder in den Kolben zurück. In dem Verhältniss als das Amalgam sein Natrium verliert, wird dasselbe dünnflüssiger. Enthält das Quecksilber kein Natrium mehr, was leicht daran zu erkennen ist, dass dasselbe mit Wasser in Berührung gebracht, kein Wasserstoffgas entwickelt, so lässt man das Quecksilber abfliessen und schüttelt die im

Cylinder oder Kolben befindliche Masse einige Mal mit Aether, welcher die neue Verbindung und das noch unzersetzte Gemenge von Jodäthyl und Sulfokohlensäure auflöst. Der Rückstand besteht aus Jodnatrium, Schwefelnatrium und aus wenig sulfokohlensaurem Schwefelnatrium. Man vermischt nun die ätherische Lösung mit etwas Wasser und destillirt auf dem Wasserbade Aether, Jodäthyl und Sulfokohlensäure vollständig ab. Nach dem Erkalten sammelt sich die gelbe Verbindung unter dem Wasser als ein gelbes, durchdringend nach Knoblauch und *Asa foetida* riechendes Oel an. Wegen dieses Geruchs kann man nur in wohl verschlossenen Räumen mit dem Oele operiren.

Unterwirft man die ölige Substanz für sich der Destillation, so geht bei 50—60° eine kleine Menge einer ätherischen farblosen Flüssigkeit über, welche auf Wasser schwimmt, einen durchdringenden Geruch nach Mercaptan besitzt und sich mit Quecksilberoxyd unter starker Erwärmung zu einer weissen butterartigen Masse vereinigt. Bei 130° fängt das Oel zu sieden an. Das Thermometer steigt aber rasch auf 180 bis 190°, wo das meiste übergeht. Nach einiger Zeit beginnt ein abermaliges Steigen der Temperatur und die letzten Antheile destilliren erst bei 270° über, während als Rückstand eine geringe Menge einer harzigen, kohlenstoffreichen und schwefelarmen in Weingeist, Aether, Kalilauge und Säuren unlöslichen Masse bleibt. Wird der Theil, welcher zwischen 180 bis 190° übergegangen einer abermaligen Destillation unterworfen, so beginnt das Oel bei 170° zu sieden; der Kochpunkt steigt aber rasch auf 188°, welche Temperatur lange constant bleibt; nach einiger Zeit steigt aber das Thermometer und es bleibt als Rückstand die eben genannte harzige Masse. Dagegen lässt es sich mit Wasser unverändert jedoch nur äusserst langsam überdestilliren und das mit den Wasserdämpfen übergegangene Oel besitzt, wenn die ersten Antheile entfernt werden, alle Eigenschaften desjenigen, welches für sich bei 188° übergegangen, so dass diese Temperatur als die des Siedepunkts angenommen werden muss.

Um den Schwefelgehalt der Verbindung zu bestimmen, wurde dieselbe dampfförmig in einer Verbrennungsröhre über ein erhitztes Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Natron geleitet.

1) 0,531 Grm. Substanz bei 140—150° übergegangen gaben 1,926 schwefelsauren Baryt = 50,03 p.C. Schwefel.

2) 0,512 Grm. Substanz, Sdpkt. 188°, gaben 2,002 Grm. schwefelsauren Baryt = 53,65 p.C. Schwefel.

3) 0,319 Grm. Substanz, zuerst mit den Wasserdämpfen erhalten, gaben 1,194 Grm. schwefelsauren Baryt = 51,59 p.C. Schwefel.

4) 0,278 Grm. Substanz, später mit den Wasserdämpfen erhalten, gaben 1,091 Grm. schwefelsauren Baryt = 54,13 p.C. Schwefel.

5) 0,323 Grm. derselben Substanz gaben 1,300 Grm. schwefelsauren Baryt = 54,51 p.C. Schwefel.

6) 0,404 Grm. Substanz bei 260° übergegangen, gaben 1,836 Grm. schwefelsauren Baryt = 62,67 p.C. Schwefel.

Ferner gaben:

7) 0,456 Grm. Substanz, Sdpkt. 188°.

0,660 Grm. Kohlensäure = 39,47 p.C. Kohlenstoff.

0,249 „ Wasser = 6,06 p.C. Wasserstoff.

8) 0,295 Grm. Substanz mit den Wasserdämpfen zuert übergegangen:

0,430 Grm. Kohlensäure = 39,73 p.C. Kohlenstoff.

0,164 „ Wasser = 6,16 p.C. Wasserstoff.

9) 0,416 Grm. Stubstanz mit den Wasserdämpfen später übergegangen:

0,616 Grm. Kohlensäure = 40,38 p.C. Kohlenstoff.

0,232 „ Wasser = 6,20 p.C. Wasserstoff.

Diese Resultate führen zu der Formel $C_6H_5S_3$, oder:

			Berechnet.	Gefunden.		
6 At.	Kohlenstoff	36 =	40,45	40,38	39,73	39,47
5 „	Wasserstoff	5 =	5,62	6,20	6,17	6,06
3 „	Schwefel	48 =	53,93	53,95	54,13	54,51
		89 =	100,00	100,06	100,00	100,00

Die Bildung des Oels geht demnach sehr einfach nach folgender Gleichung von statten:

$$C_4H_5Jd + C_2S_4 + 2Na = C_6H_5S_3 + NaJd + NaS.$$

Das Oel erscheint als eine schwefelgelbe, vollkommen durchsichtige dünnflüssige, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,012 spec. Gew. bei 15°. Es besitzt einen höchst unangenehmen, lang anhaftenden Geruch und einen süsslichen anisähnlichen Geschmack. In Wasser ist es unlöslich, mischt sich aber mit Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen. Von rauchender Salpetersäure wird es mit grosser, oft bis zur Entzündung gehender Heftigkeit zersetzt. Chlor, Brom, ebenso Chlorkalk wirken ebenfalls sehr energisch auf die Verbindung ein, wie es scheint unter Bildung neuer Verbindungen, welche Chlor oder Brom und Schwefel enthalten. Eine Chlorkalklösung ist ein gutes Mittel, um den unangenehmen Geruch sogleich von den Händen zu entfernen. Dagegen wirkt Natrium, selbst beim Erwärmen nicht zersetzend auf das Oel und behält in demselben sein metallisches Ansehen. Ebenso wenig reagiren auf dasselbe Lösungen von Kali, Schwefelkalium und Schwefelammonium, woraus man schliessen kann, dass das Oel nicht zu den Sulfosäuren gehört. Auch die meisten Metallsalze und die Oxyde derselben, namentlich Quecksilberoxyd haben auf dasselbe keine Wirkung. Bringt man aber dessen weingeistige Lösung mit einer weingeistigen Quecksilberchloridlösung zusammen, so erhält man einen starken weissen Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen im Weingeist löst, sich aber nach dem Erkalten wieder ausscheidet. Das Quecksilber in dieser Verbindung wurde bestimmt, indem dasselbe nach dem Austrocknen bei 100° mit concentrirter Salzsäure übergossen und tropfenweise so lange Salpetersäure hinzugesetzt wurde, bis eine vollständige Lösung entstand.

Nachdem der Chlorgeruch vollständig verschwunden, wurde aus der mit Wasser verdünnten Lösung das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und das erhaltene Schwefelquecksilber bei 100° getrocknet. Zur Chlorbestimmung wurde die Verbindung mit verdünnter Kalilauge so lange auf dem Wasserbade digerirt, bis der Geruch des Oels nicht mehr bemerkbar; sodann wurde vom Quecksilberoxyd abfiltrirt und aus dem Filtrate, nach dem

Verdünnen mit Wasser und der Sättigung mit Salpetersäure das Chlor als Chlorsilber gefällt. Die Schwefelbestimmung geschah durch Erhitzen der Verbindung in einem Verbrennungsrohre mit Salpeter und kohlensaurem Natron.

1) 1,113 Grm. Substanz gaben 0,862 Grm. Schwefelquecksilber = 66,70 p.C. Quecksilber.

2) 0,600 Grm. Substanz gaben 0,457 Grm. Schwefelquecksilber = 65,65 p.C. Quecksilber.

3) 0,689 Grm. Substanz gaben 0,635 Grm. Chlorsilber = 22,80 p.C. Chlor.

4) 1,019 Grm. Substanz gaben 0,387 Grm. schwefelsauren Baryt = 5,24 p.C. Schwefel.

5) 1,191 Grm. Substanz gaben 0,468 Grm. schwefelsauren Baryt = 5,42 p.C. Schwefel.

Auf Atome berechnet, erhält man:

			Gefunden.		
6 At.	Kohlenstoff	36			
5 „	Wasserstoff	5			
3 „	Schwefel	48	5,32	5,24	5,42
6 „	Quecksilber	600	66,52	66,77	65,65
6 „	Chlor	213	23,61	22,80	
		902			

$$= C_6H_5S_3 + 6HgCl = C_6H_5Cl_3 + 3HgCl + 3HgS.$$

Es fragt sich nun: Ist die Verbindung zu betrachten als Dreifach-Schwefelallyl, entsprechend dem Dreifach-Schwefeläthyl, oder als Sulfopropionsäure, oder als Sulfokohlensäure, in welchem 1 At. Schwefel durch 1 At. Aethyl substituirt ist $= C_2\left\{\begin{matrix}S_2\\Ae\end{matrix}\right.$, oder als die dem Lipyloxyd correspondirende Schwefelverbindung?

Die Antwort auf diese Fragen wird erst nach weiteren Untersuchungen zu geben sein. Am wahrscheinlichsten ist die erste Annahme, wesshalb ich vor der Hand dieselbe *Trischwefelallyl* nenne. Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass auf demselben Wege auch andere neue organische Schwefelverbindungen zu erhalten sind.

2) Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Schwefelkohlenstoff allein.

Da das Jodäthyl für sich mit dem Natriumamalgam zusammengebracht unter Bildung von Jodnatrium Aethylgas lieferte, so war es von Interesse auch die Producte kennen zu lernen, welche durch Einwirkung des Amalgams auf Schwefelkohlenstoff erhalten waren. Ich veranlasste daher den Herrn Dr. M. Hermann hierüber einige Versuche anzustellen. Die Resultate dieser Untersuchung findet sich in dessen Schrift: *Quam vim exerceat carboneum sulphuratum in Amalgama natrii quaeritur*, aus welcher das Folgende ein Auszug ist.

Ueber die Einwirkung des Kaliums auf Schwefelkohlenstoff sind nur die Versuche von Berzelius bekannt, welche derselbe im Jahre 1814 anstellte (Gilbert's Ann. 48. 117). Nach Berzelius entzündet sich das Kalium in dem Dampfe des Schwefelkohlenstoffs und verbrennt mit rother Flamme. Das schwarze Product löst sich nur schwierig in Wasser zu einer schwarzen undurchsichtigen Flüssigkeit, welche keinen Schwefelkohlenstoff enthält, aber etwas Kohle in einer unbekannten Verbindung, Die Lösung zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von Schwefel, welcher durch etwas beigemengte Kohle grünlich gefärbt ist.

Schüttelt man das halbflüssige Amalgam mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so beginnt sehr bald unter starker Volumvermehrung des Amalgams und bedeutender Wärmeentwickelung und ohne Entwickelung eines permanenten Gases, eine lebhafte Einwirkung, wesshalb man das Gefäss, in welchem sich die Masse befindet, stark abkühlen muss; es ist vortheilhaft, dasselbe mit einem Liebig'schen Kühler zu verbinden, zur Verdichtung des Schwefelkohlenstoffdampfes. Im Verhältniss, als die Einwirkung voranschreitet, fällt das Amalgam zusammen und sammelt sich das Quecksilber auf dem Boden des Gefässes an. Nach dem Erkalten schüttelt man das Ganze mit Weingeist und giesst die fast schwarze undurchsichtige Lösung von dem Quecksilber ab und lässt sie ruhig in

einem vollständig verschlossenen Gefässe stehen. Während dieser Zeit scheidet sich eine bedeutende Menge eines schwarzen Pulvers von Halb-Schwefelquecksilber ab. (Gefunden wurde 92,55 Quecksilber und 7,45 Schwefel). Aber auch in der nun ganz klaren Lösung findet sich, selbst nach dem Filtriren noch Quecksilber vor, welches sich erst nach mehrtägigem Stehen ausscheidet und die Wandungen des Gefässes mit einem Metallspiegel überzieht. In welcher Verbindung sich dasselbe in der Lösung befindet, war nicht möglich zu ermitteln.

Wird nun von der weingeistigen Lösung der Weingeist und der noch unzersetzte Schwefelkohlenstoff auf dem Wasserbade abdestillirt, so bleibt eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Weingeist mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse zurück. Die wässerige Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen hellbraunen, mit Kupfersalzen einen braunen, mit Bleisalzen einen fast schwarzen Niederschlag. Die selbst sehr verdünnte Lösung ist fast noch undurchsichtig und färbt die Haut intensiv braun, welche Färbung erst mit der Zerstörung der Epidermis verschwindet. Setzt man zu der nicht sehr stark verdünnten Lösung verdünnte Salzsäure, so bildet sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, welcher zu einer leicht zerreiblichen, amorphen Masse eintrocknet. Dieselbe ist in Wasser unlöslich, löst sich aber sehr leicht in reiner Kalilauge, so wie in Lösung von Schwefelnatrium mit tiefbrauner Farbe auf. Bringt man aber die wässerige Lösung unter beständigem Umrühren in sehr verdünnte Salzsäure, so bildet sich ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff ein gelatinöser schwarzer Niederschlag, welcher ebenfalls zu einer spröden Masse eintrocknet.

Um den Natriumgehalt der Verbindung zu bestimmen, wurde in einer tarirten Platinschale ein Theil der weingeistigen Lösung rasch auf dem Wasserbade bei 100° eingedampft und der Rückstand längere Zeit der gleichen Temperatur ausgesetzt. Nach dem Erkalten im luftleeren Raume über Schwefelsäure wurde dessen Gewicht bestimmt, zu der Verbindung tropfenweise so lange rauchende Sal-

petersäure zugesetzt, bis vollständige Oxydation eingetreten und das Ganze wieder eingedampft, der Rückstand längere Zeit, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak, geglüht und aus der erhaltenen Menge schwefelsauren Natron das Natrium berechnet. Zur Bestimmung des Schwefels wurde auf gleiche Weise verfahren, die Oxydation erfolgt vollständig und ohne Ausscheidung von Schwefel, sowohl durch Salpetersäure als durch Königswasser und vermittelst Salzsäure und chlorsaurem Kali. Die Menge der gebildeten Schwefelsäure wurde entweder als schwefelsaurer Baryt oder auch auf die Weise gefunden, dass der mit überschüssiger Salpetersäure erhaltenen Lösung eine genau gewogene Menge reines Bleioxyd zugesetzt, dann eingedampft und der Rückstand geglüht wurde.

1) 0,729 Grm. Natriumverbindung gaben 0,407 Grm. schwefelsaures Natron = 18,19 p.C. Natrium.

2) 0,482 Grm. Verbindung gaben 0,269 Grm. schwefelsaures Natron = 18,18 p.C. Natrium.

3) 0,340 Grm. Verbindung gaben 0,325 Grm. Schwefelsäure = 38,24 p.C. Schwefel.

4) 0,640 Grm. Verbindung gaben 0,621 Grm. Schwefelsäure = 38,60 p.C. Schwefel.

Nimmt man den Verlust als Kohlenstoff, so würde die Verbindung bestehen aus:

				Gefunden.	
1 At.	Natrium	23,2	19,46	18,19	18,18
8 „	Kohle	48	40,27	38,24	38,60
3 „	Schwefel	48	40,27		
		119,2	100,00		

Die durch Fällen mittelst salpetersaurem Silberoxyd erhaltene Silberverbindung wurde mit Salpetersäure vollständig oxydirt und das Silber als Chlorsilber und die Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt bestimmt.

1) 0,509 Grm. Silberverbindung gaben:
0,370 Grm. Chlorsilber = 54,70 p.C. Silber.
0,804 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,65 p.C. Schwefel.

2) 0,512 Grm. Silberverbindung gaben:
0,370 Grm. Chlorsilber = 54,39 p.C. Silber.
0,811 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,71 p.C. Schwefel.

3) 0,400 Grm. Silberverbindung gaben:
0,289 Grm. Chlorsilber = 54,37 p.C. Silber.
0,638 Grm. schwefelsauren Baryt = 21,84 p.C. Schwefel.

Nach der Formel AgC_8S_8 berechnet:

				Gefunden.		
1 At.	Silber	108	52,94	54,70	54,39	54,37
3 „	Schwefel	48	23,53	21,65	21,71	21,84
8 „	Kohle	48	23,53			
		204	100,00			

Die Natriumverbindung von einer andern Bereitung gab folgende Resultate:

1) 2,298 Grm. Natriumverbindung gaben 1,325 Grm. schwefelsaures Natron = 18,80 p.C. Natrium.

2) 1,075 Grm. Natriumverbindung gaben 0,565 Grm. schwefelsaures Natron = 17,40 p.C. Natrium.

3) 0,336 Grm. Substanz gaben 0,999 Grm. schwefelsauren Baryt = 41,00 p.C. Schwefel.

Von der, mit dieser Natriumverbindung dargestellten *Silberverbindung* gaben 0,300 Grm. 0,392 Grm. Chlorsilber = 52,68 p.C. Silber

und die mit der gleichen Natriumverbindung dargestellte *Bleiverbindung* lieferte folgende Resultate:

1) 0,639 Grm. Substanz gaben 0,478 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 51,17 p.C. Blei.

2) 0,750 Grm. Substanz gaben 0,562 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 51,27 p.C. Blei,

oder:

				Gefunden.	
1 At.	Blei	104	52,00	51,17	51,27
3 „	Schwefel	48			
8 „	Kohle	48			

Lässt man die weingeistige Lösung der Natriumverbindung einige Wochen in einem gut verschlossenen und mit derselben ganz angefüllten Cylinder ruhig stehen, so setzt sich auf dem Boden und an den Wandungen desselben eine bedeutende Menge einer schwarzen Masse ab. Die noch in der Lösung befindliche Natriumverbindung enthält weniger Natrium als die ursprüngliche.

1) 0,234 Grm. Natriumverbindung gaben 0,104 Grm. schwefelsaures Natron = 14,48 p.C. Natrium.

2) 0,421 Grm. Verbindung gaben 0,187 Grm. schwefelsaures Natron = 14,45 p.C. Natrium.

Die mit dieser Natriumverbindung dargestellte *Silberverbindung* gab folgende Silbermengen:

1) 0,577 Grm. Verbindung gaben 0,256 Grm. Silber = 44,37 p.C. Silber.

2) 0,302 Grm. Verbindung gaben 0,134 Grm. Silber = 44,34 p.C. Silber.

Die correspondirende Kupferverbindung gab folgende Resultate:

1) 0,421 Grm. Substanz gaben 0,105 Grm. Kupferoxyd = 20 p.C. Kupfer.

2) 0,500 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. Kupferoxyd = 18,88 p.C. Kupfer.

3) 0,300 Grm. Substanz gaben 1,030 Grm. schwefelsauren Baryt = 47,33 p.C. Schwefel.

Diese Resultate stimmen ziemlich genau mit der Formel MS_5C_{10}.

		Gefunden.		
	p.C.	p.C.	p.C.	
Natriumverbindung	= 14,22	14,48	14,45	Natrium.
Silberverbindung	= 43,53	44,37	44,34	Silber.
Kupferverbindung	= 18,00	18,88	20,00	Kupfer
	= 46,51	47,33	—	Schwefel.

Zersetzt man die wässrige Lösung der Natriumverbindung NaS_5C_{10} durch essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, so erhält man einen tiefbraunen Niederschlag, welcher, ohne eine Zersetzung zu erleiden, nicht ausgewaschen werden kann; auch ist die über demselben stehende Flüssigkeit nach vollständigem Ausfällen nicht farblos, sondern hellgelb gefärbt. Wäscht man den Niederschlag Tage lang mit reinem Wasser aus, so enthält das Filtrat immer noch Blei. Das Auswaschen wurde so lange fortgesetzt, bis im Filtrat Schwefelwasserstoff nur noch eine sehr schwache Färbung bewirkte. Der Niederschlag wurde dann bei 100° getrocknet und analysirt.

1) 0,436 Grm. Bleiverbindung gaben 0,342 schwefelsaures Bleioxyd = 53,68 p.C. Blei.

2) 0,480 Grm. Bleiverbindung gaben 0,386 Grm. schwefelsaures Bleioxyd = 55,02 p.C. Blei.

Ferner wurden erhalten 18,24 und 17,66 p.C. Schwefel oder:

				Gefunden.	
1 At.	Blei	104	53,06	53,68	55,02
2 „	Schwefel	32	16,33	17,66	18,24
10 „	Kohle	60			

Die schwarze Masse, welche sich aus der weingeistigen Lösung der Natriumverbindung NaS_3C_8 nach längerem Stehen abgesetzt hatte, löste sich in Wasser mit tiefindigblauer Farbe. Die Analyse lieferte folgende Resultate:

1) 0,400 Grm. Substanz gaben 0,250 Grm. schwefelsaures Natron = 20,36 p.C. Natrium.

2) 0,178 Grm. Substanz gaben 0,118 Grm. schwefelsaures Natron = 21,82 p.C. Natrium.

3) 0,450 Grm. Substanz gaben 0,959 Grm. schwefelsauren Baryt = 29,22 p.C. Schwefel.

4) 0,504 Grm. Substanz gaben 1,170 Grm. schwefelsauren Baryt = 31,82 p.C. Schwefel.

Diese Analysen stimmen zu der Formel NaS_2C_8.

1 At.	Natrium	= 23,2	22,47	20,36	21,82
2 „	Schwefel	= 32,0	31,07	29,22	31,82
8 „	Kohlenstoff	= 48			

Es ist bereits oben angegeben, dass, wenn die Lösungen der Natriumverbindungen unter beständigem Umrühren in verdünnte Salzsäure gebracht werden, schwarze Niederschläge entstehen, ohne gleichzeitige Entwickelung von Schwefelwasserstoff.

Von diesen Niederschlägen, welche im leeren Raume über Schwefelsäure getrocknet wurden, wurden Schwefelbestimmungen gemacht. Die Natriumverbindung NaS_3C_8 gab einen Niederschlag, dessen Schwefelgehalt zu 48,60 gefunden wurde.

0,420 Grm. Substanz gaben 0,510 Grm. Schwefelsäure = 48,60 p.C. Schwefel.

Die Formel HS_3C_8 verlangt 49,48 p.C. Schwefel.

Der Niederschlag, correspondirend der Natriumverbindung NaS_5C_{10}, lieferte 56,58 und 56,00 p.C. Schwefel.

1) 0,601 Grm. Substanz gaben 0,850 Grm. Schwefelsäure = 56,58 p.C. Schwefel.

2) 0,120 Grm. Substanz gaben 0,168 Grm. Schwefelsäure = 56,00 Schwefel.

Die Formel HS_5C_{10} verlangt 56,74 p.C. Schwefel.

Die Zusammensetzung der Natriumverbindungen würde demnach entsprechen den Formeln:

1) $NaS_3C_8 = NaS, C_8S_2$.
2) $NaS_5C_{10} = NaS, C_{10}S_4$.
3) $NaS_2C_8 = NaS, C_8S$.

Es versteht sich von selbst, dass Analysen von Substanzen, die nicht krystallisiren und auch kein anderes sicheres Kennzeichen ihrer Reinheit darbieten, nur einen relativen Werth haben; das Gleiche gilt auch für die aufgestellten Formeln, und um so mehr, wenn die gefundenen Resultate nur annähernd mit den berechneten übereinstimmen. Immerhin aber geht aus den mitgetheilten Untersuchungen unzweifelhaft hervor:

1) dass bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf den Schwefelkohlenstoff Supercarburete des Schwefels gebildet werden, welche zu der Gruppe der Schwefelsäuren gehören, und

2) dass an der Bildung derselben nicht allein das Natrium, sondern das Quecksilber einen wesentlichen Theil nimmt, d. h. dass die Entschwefelung des Schwefelkohlenstoffs hauptsächlich durch die Mitwirkung des Quecksilbers von statten geht.

Soll die Verbindung NaS, C_8S_2 entstehen, so müssen 4 At. Sulfokohlensäure = C_8S_{16} 14 At. Schwefel entzogen werden. Würde das Natrium allein den Schwefel aufnehmen, so müssten 14 At. NaS entstehen, auf 1 At. C_8S_2 kommt aber nur 1 At. NaS. Es ist bereits mitgetheilt, dass gleichzeitig eine bedeutende Menge Hg_2S gebildet wird, und es kann keinem Zweifel unterliegen, dass das Quecksilber wesentlich den Schwefel aufnimmt. Dass das

Quecksilber überhaupt eine Rolle bei der Zersetzung des Schwefelkohlenstoffs spielt, dafür spricht auch das starke Aufquellen des Amalgams bei dem Schütteln mit demselben. Ob aber das Quecksilber direct den Schwefel aufnimmt, oder ob sich zuerst ein Supersulfuret des Natriums bildet und dieses den Schwefel an dasselbe abgiebt, möchte schwer durch Versuche zu entstehen sein.

3) Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf den Oxaläther.

Ich habe schon oben bemerkt, dass bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf organische Verbindungen oft einfachere Resultate erhalten werden, als bei Anwendung des Natriums allein. Ganz besonders ist diess der Fall bei der Zersetzung der zusammengesetzten Aether durch das Amalgam. Als Beweis will ich Einiges über die Zersetzung des Oxaläthers durch dasselbe mittheilen; ich muss jedoch bitten, das Folgende nur als eine einfache Notiz zu betrachten, indem die Untersuchung noch nicht beendigt ist. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass bei der Einwirkung des Natriums auf Oxaläther unter Mitwirkung des Wassers Kohlensäureäther unter reichlicher Entwickelung von Kohlenoxydgas gebildet wird, dass sehr bald eine tief dunkle Färbung eintritt, indem noch eine Säure entsteht, welche als Myrinsäure beschrieben wurde. Ganz anders sind die Erscheinungen, wenn man das geriebene Amalgam anwendet. Uebergiesst man dasselbe im fein geriebenen Zustande mit Oxaläther, so beginnt, ohne Anwendung von Wärme, sogleich die Reaction, es scheidet sich sogleich ein blendend weisses Salz von oxalsaurem Natron aus, es entweichen nur wenige Blasen von Kohlenoxydgas und die Bildung von Kohlensäureäther wird nicht beobachtet. Hält man das Gefäss, in welchem die Zersetzung vorgenommen wird, kalt, und lässt man dieselbe so langsam wie möglich von statten gehen, so färbt sich die Masse nur kaum gelblich; ist der Oxaläther vollständig zersetzt und die ganze Masse fest geworden, so erhält man durch Schütteln mit Wasser eine

fast farblose Lösung. Schüttelt man diese einige Mal mit Aether und lässt man den Aether verdunsten, so bleibt eine farblose syrupdicke, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche, stark bitter und scharf schmeckende nicht sauer reagirende Flüssigkeit zurück, aus welcher sich nach 1 bis 2 Tagen ausgezeichnet schöne, blendend weisse, stark glänzende, ebenfalls in Wasser, Weingeist lösliche und bitter scharf schmeckende Krystalle ausscheiden. Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der empirischen Formel $C_4H_3O_3 = C_{12}H_9O_9$. Setzt man zu der wässrigen Lösung dieser Krystalle Barytwasser oder eine Bleizuckerlösung, so beobachtet man in der Kälte keine Veränderung; aber bei gelindem Erwärmen erhält man blendend weisse Niederschläge, man erhält ein Baryt- oder Bleisalz einer Säure, welche keine Oxalsäure ist. Näheres über diesen interessanten Körper hoffe ich bald mittheilen zu können.

LXII.

Ueber einige Derivate des Azoxybenzids.

Von

N. Zinin.

(Bullet. de St. Pétersbourg.)

Bei der Beschreibung meiner Untersuchungen über das Azoxybenzid und Azobenzid*) habe ich angeführt, dass jeder dieser beiden Körper bei der Einwirkung der Salpetersäure zwei Producte liefert, und zwar ein in Alkohol schwerlösliches, und ein anderes darin verhältnissmässig leichtlösliches. Später haben auch Laurent und Gerhardt die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf die genannten Körper studirt und für das Azobenzid zwei

*) *Bull. phys.-math. de l'Acad. de St. Pétersbourg T. IV, No. 90; 1845* u. dies. Journ. XXXVI, 93.

Producte beschrieben*): einen leichtlöslichen Mononitrokörper und einen schwerlöslichen Dinitrokörper; für das Azoxybenzid hingegen haben sie nur ein schwerlösliches Product gefunden, welches ihrer Analyse zufolge sich als ein Mononitrokörper ergab, von einem leichtlöslichen aber ist in ihrer Abhandlung nichts erwähnt.

Da es mir wünschenswerth schien, die Natur dieses leichtlöslichen Productes kennen zu lernen, habe ich eine Untersuchung desselben vorgenommen.

Die Darstellung dieses Körpers aus dem Azoxybenzid ist mit weit grösseren Schwierigkeiten verbunden, als die des schwerlöslichen, und es bildet sich davon verhältnissmässig weniger als von letzterem; man muss die Einwirkung der Salpetersäure auf das Azoxybenzid durch Abkühlen mässigen, und darf weder rauchende noch ganz starke Salpetersäure anwenden, sonst erhält man nur sehr wenig von diesem Körper, und es ist dann ausserdem sehr schwierig, ihn von einer gleichzeitig mit ihm und dem schwerlöslichen Körper sich bildenden öl- oder harzartigen Masse zu trennen. Auf folgende Weise erhielt ich immer eine bestimmte Menge, namentlich ungefähr 25 p.C. von dem angewendeten Azoxybenzid, eines ziemlich leicht zu reinigenden Körpers. Ein Theil Azoxybenzid wurde mit 5 Theilen Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. übergossen; das Azoxybenzid schmilzt und schwimmt auf der Säure, in noch unverändertem Zustande; bei vorsichtigem Erhitzen aber löst es sich auf und dabei beginnt eine Reaction, in Folge deren die Flüssigkeit sich von selbst sehr stark erhitzt und gut abgekühlt werden muss. Nach Beendigung der Reaction gesteht die Flüssigkeit durch Ausscheidung eines festen Körpers zu einem dicken Brei, welchen man zur Entfernung der Mutterlauge auf ein Filter bringt; das darauf Zurückbleibende zerreibt man gut mit Wasser, wäscht es sorgfältig damit aus, und kocht

*) *Comptes-rendus de l'Acad. des sc. de Paris, T. XXIX, p. 489 et suiv.*; und umständlicher im *Compte-rendu des trav. de chim. 1849. p. 417 et suiv.*, so wie auch in *Traité de chim. org. par* Gerhardt, *T. III, p. 11—15.*

es dann 3 oder 4 Mal mit kleinen, zur vollkommenen Auflösung der ganzen Masse bei weitem nicht hinreichenden Mengen Alkohols aus (auf 1 Th. angewendetes Azoxybenzid jedesmal nicht mehr als 4 Th. Alkohol). Beim Abkühlen der von dem Rückstande abgegossenen heissen Auflösungen krystallisirt aus ihnen das schwerlösliche Product; in der ersten Portion sind, wenn zum Auskochen nur kleine Mengen von Alkohol genommen worden waren, die haarförmigen Krystalle des schwerlöslichen Körpers gemengt mit viel grösseren, nadelförmigen des leichtlöslichen, und in diesem Falle muss man noch etwas Alkohol zusetzen und das Ausgeschiedene durch Erhitzen wieder auflösen. Sobald nun beim Abkühlen, nach der Ausscheidung der haarförmigen Krystalle oder glanzlosen Fäden des schwerlöslichen Körpers, glänzende Nadeln des leichtlöslichen sich zu zeigen beginnen, seiht man die Flüssigkeit durch Leinwand, giesst das Durchgegangene mit den übrigen, vom ausgeschiedenen schwerlöslichen abfiltrirten, Auskochungen zusammen, und destillirt einen Theil des Alkohols ab, worauf aus dem Rückstande beim Erkalten Krystalle anschiessen. Ein Theil des Körpers setzt sich dabei gewöhnlich in ölförmigem Zustande ab, wandelt sich jedoch bald in eine feste Krystallmasse um. Wenn man alles zusammen 2 oder 3 Mal aus neuen kleinen Mengen sehr starken Alkohols umkrystallisirt, so erhält man den Körper in reinem Zustande in Krystallen, welche von Ansehen und Farbe denen des Azoxybenzids sehr ähnlich sind. Aus einem Theile Azoxybenzid erhält man etwas mehr als 25 p.C. des leichtlöslichen und ungefähr 75 p.C. des schwerlöslichen Körpers. Um die Einwirkung der Salpetersäure besser leiten zu können und gewisser ein gutes Resultat zu erreichen, thut man wohl, nicht mehr als eine Unze Azoxybenzid auf einmal in Arbeit zu nehmen.

Die Krystalle des leichtlöslichen Körpers schmelzen bei $+49^{0}$ C.; beim Erwärmen mit Alkohol verwandelt sich ein Theil derselben vor dem Auflösen in eine bräunlichgelbe ölartige Flüssigkeit, welche beim Kochen in grosser Menge aufgelöst wird; je schwächer der angewendete Al-

kohol war, desto mehr Substanz scheidet sich aus der Auflösung beim Erkalten in flüssiger Form aus; später setzt die trübe Flüssigkeit Krystalle ab und bald erstarrt auch die zuerst abgeschiedene ölartige Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse.

In Aether und Benzol löst sich die Substanz sogar ohne Erwärmen sehr leicht und in viel grösserer Menge als in Alkohol. Beim freiwilligen, allmählichen Verdampfen der Benzollösung, am besten in einer Probirröhre, bilden sich zuweilen neben nadelförmigen oder prismatischen Krystallen auch ziemlich grosse 6seitige Tafeln (bis zu 1 Linie im Durchmesser), welche aus rhombischen Tafeln durch Abstumpfung der spitzen Ecken des Rhombus entstanden sind. Aus Aether ist es mir gelungen zolllange Prismen mit rhombischer Basis zu erhalten, deren Seitenflächen fast 1 Linie breit waren.

Beim Erhitzen in einer Retorte fängt der Körper an zu kochen und zersetzt sich dann plötzlich unter gelinder Verpuffung, wobei eine kleine Menge einer ölartigen, braunen Flüssigkeit sich verflüchtigt und viel Kohle zurückbleibt. Zur Analyse wurden reine Krystalle zerrieben und unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

0,5137 des Körpers gaben 1,1136 Kohlensäure und 0,1826 Wasser, entsprechend 59,12 p.C. Kohlenstoff und 3,94 p.C. Wasserstoff.

0,520 gaben 1,1306 Kohlensäure und 0,1810 Wasser, entsprechend 59,29 p.C. Kohlenstoff und 3,86 p.C. Wasserstoff.

0,531 desselben Körpers gaben 72 CC. Stickstoff bei 0° und 76 Mm. Barometerstand, entsprechend 17,03 p.C. Stickstoff.

Demzufolge entspricht die Zusammensetzung des Körpers der Formel $C_{24}(H_9,NO_4)N_2O_2$.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{24}	144	59,25	59,12	59,29
H_9	9	3,70	3,94	3,86
N_3	42	17,28	17,03	17,03
O_6	48	10,77	19,91	19,82
		400,00	100,00	100,00

Der untersuchte Körper ist demnach ein Mononitrokörper, und seiner elementaren Zusammensetzung nach übereinstimmend mit dem gleichzeitig mit ihm durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Azoxybenzid entstehenden schwerlöslichen Körper. Zu weiterer Bestätigung dieses Factums habe ich auch den schwerlöslichen Körper analysirt.

Der reine, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirte Körper wurde bei 100° C. getrocknet (er schmilzt bei +153° C.).

0,523 des Körpers gaben 1,138 Kohlensäure und 0,183 Wasser, entsprechend 59,34 p.C. Kohlenstoff und 3,88 p.C. Wasserstoff.

0,472 desselben Körpers gaben 65 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 76 Mm Barometerstand, entsprechend 17,29 p.C. Stickstoff.

Diese Analysen führen zu der Formel $C_{24}H_9N_3O_6$.

Wir erhalten also aus dem Azoxybenzid durch Einwirkung der Salpetersäure zwei Körper von einer und derselben elementaren Zusammensetzung, aber ganz verschiedenen physikalischen Eigenschaften; ich will den schwerlöslichen Körper Nitro-Azoxybenzid und den leichtlöslichen Isonitro-Azoxybenzid nennen. Es war nun interessant zu untersuchen, wie sich diese Körper gegen verschiedene Reagentien verhalten und welche Umwandlungen sie zu erleiden fähig sind. Ich begann mit der Einwirkung reducirender Substanzen.

Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium verwandelt das Nitro-Azoxybenzid in eine organische Base; dieser Nitrokörper verhält sich also ganz so wie die Mehrzahl der anderen Nitrokörper. Die aus ihm erhaltene Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, krystallisirt gut aus diesen Lösungen und giebt mit Säuren beständige Salze, mit der Schwefelsäure z. B. ein in weissen, glänzenden Schuppen krystallisirendes, in Alkohol sehr schwerlösliches und auch in Wasser nicht besonders leichtlösliches Salz. Die weitere Untersuchung dieser Base habe

ich meinem Schüler Hrn. Schmidt überlassen, welcher später darüber Mittheilung machen wird.

Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wirkt ebenfalls auf das leichtlösliche Isonitro-Azoxybenzid reducirend ein, verwandelt dasselbe aber in einen in Wasser gänzlich unlöslichen, und mit Säuren keine Verbindungen eingehenden Körper. Beide Körper entstehen durch Reduction unter Ausscheidung von Schwefel; die Mengen des letzteren sind aber verschieden, und zwar scheidet sich bei der Reduction des schwerlöslichen ein Drittheil mehr aus, als bei der des leichtlöslichen. Für 1 Aequivalent des ersteren Körpers bekommt man 6 Aequivalente Schwefel, wie es in der Mehrzahl der Fälle bei der Reduction von Nitrokörpern (d. h. bei der Substitution der Gruppe NO_4 durch die Gruppe NH_2) stattfindet; für 1 Aequivalent des zweiten Körpers aber scheiden sich nur 4 Aequivalente Schwefel ab.

Den durch Reduction des Isonitro-Azoxybenzids mittelst Schwefelammonium entstehenden Körper erhält man auf folgende Weise in reinem Zustande. Wenn das Schwefelammonium nicht mehr auf die kochende alkoholische Lösung des Isonitro-Azoxybenzids einwirkt, so filtrirt man die Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt das Kochen noch einige Zeit fort, bis der grösste Theil des Ammoniaks verflüchtigt ist und lässt nun erkalten; setzt sich dabei noch Schwefel ab, so giesst man die Flüssigkeit davon ab und vermischt sie mit Wasser, wodurch sie sich trübt und nach einiger Zeit mit Krystallen erfüllt. Diese filtrirt man ab und krystallisirt sie aus schwachem (35 p.C. bis 40 p.C.) Alkohol um; ein solcher Alkohol löst zwar auch beim Kochen nur wenig von der Substanz, dafür aber löst er fast gar nichts von einem ölartigen, rothbraunen Körper auf, welcher sich in geringer Menge als Nebenproduct bildet und von welchem man, eben so wie von einer kleinen Menge Schwefel, das Hauptproduct durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol nur schwierig zu trennen vermag. Löst man die aus schwachem Alkohol erhaltenen Krystalle in ungefähr 3 Theilen kochenden starken Alkohols, so erhält man nach dem Erkalten das

zu reinigende Product der Reduction in ziemlich reinem Zustande, und zwar bei langsamem Anschiessen aus starkem Alkohol in der Form langer, feiner, glänzender Nadeln von gelblicher Farbe, oder, bei schnellem Anschiessen, besonders aus schwachem Alkohol, als schmale, ausgezackte, metallglänzende, kaum etwas gelblich gefärbte Blätter. In heissem Alkohol ist der Körper fast in allen Verhältnissen löslich, in Wasser dagegen sowohl in der Kälte als in der Wärme fast unlöslich. Die alkoholische Lösung wird durch Wasser milchartig getrübt, aber bald darauf durch Ausscheidung von Krystallen wieder klar. In Aether, Benzol und Steinöl ist der Körper ebenfalls sehr leicht löslich, und auch in Säuren löst er sich leichter als in Wasser; seine Auflösung in starker Salzsäure oder Essigsäure trübt sich mit Wasser und es scheidet sich unveränderter und nicht mit Säure verbundener Körper aus. Krystallisirte Verbindungen desselben mit Säuren zu erhalten ist mir auf keine Weise gelungen. Auch Salpetersäure, namentlich starke, löst den Körper sehr leicht auf, wobei, selbst wenn man etwas erwärmt, ohne jedoch zu kochen, keine rothen Dämpfe auftreten. Nimmt man auf einen Theil des Körpers ungefähr acht Theile einer von salpetriger Säure freien Salpetersäure von 1,45 spec. Gew., erhitzt vorsichtig bis zur Auflösung, und lässt erkalten, so bilden sich in dieser Lösung nadelförmige Krystalle; sammelt man diese in einem Trichter, trocknet sie auf einem Ziegelstein und löst sie in heissem Alkohol, so erhält man beim Abkühlen gelbe, lange, starkglänzende und irisirende, flache Nadeln. Mischt man die abgeflossene Salpetersäure mit Wasser, so trübt sie sich und scheidet alsdann einen festen Körper aus, welchen man nach gehörigem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol ebenfalls in der Form gelber, dem Aussehen nach von den vorher beschriebenen verschiedener Nadeln erhält; die einen und die anderen sind fast unlöslich in Wasser und ziemlich leichtlöslich in Alkohol. Verstärkt man die Einwirkung der Salpetersäure auf unseren Körper durch Wärme, wobei rothe Dämpfe auftreten, so erhält man Producte, welche den eben beschriebenen nicht ähn-

lich sind, und zwar ein harziges, in Salpetersäure und Alkohol leichtlösliches, und ein anderes, in Salpetersäure schwer- und in Alkohol sehr schwerlösliches.

Der durch die Reduction des Isonitro-Azoxybenzids erhaltene Körper schmilzt beim Erwärmen bis zu $+85^{0}$ C. zu einer gelben Flüssigkeit und wird beim Erkalten sogleich wieder fest; erhitzt man ihn aber noch etwas höher, so erstarrt er nicht sobald wieder zu einer krystallinischen Masse, sondern bleibt ölartig und durchsichtig auch bei einer bedeutend unterhalb seines Schmelzpunktes liegenden Temperatur. Bei sehr starker Erhitzung bräunt sich die geschmolzene Substanz, geräth ins Kochen und giebt ein ölartiges Destillat, welches gewöhnlich eine braune oder sogar schwarze Farbe besitzt, weil es schwierig ist sowohl das Spritzen als auch das Aufsteigen der Flüssigkeit an den Wänden der Retorte zu verhüten. Dieses Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche sich in heissem Alkohol mit gelber Farbe löst, wobei ein braunes oder schwarzes Product eine kleine Menge eines schwarzen Körpers ungelöst zurücklässt. Die Lösung setzt beim Erkalten lange, fast farblose, nur schwach gelbliche Nadeln ab, welche in Alkohol leicht, aber doch schwerer löslich sind als der Körper, aus welchem sie durch Einwirkung der Wärme entstanden sind; in der Retorte bleibt ein nicht bedeutender Rückstand von Kohle.

Die Analyse des aus dem Isonitro-Azoxybenzid durch Reduction mittelst Schwefelammonium erhaltenen Körpers, hat für denselben die Formel $C_{24}H_{9}N_{3}O_{2}$ ergeben.

0,5054 des unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure getrockneten Körpers, gaben 1,2666 Kohlensäure und 0,207 Wasser, entsprechend 68,34 p.C. Kohlenstoff und 4,55 p.C. Wasserstoff.

0,3685 desselben Körpers gaben 0,923 Kohlensäure und 0,150 Wasser, entsprechend 68,30 p.C. Kohlenstoff und 4,52 p.C. Wasserstoff.

0,525 des Körpers gaben 81 C.C. Stickstoff bei 0° C. und 76 Mm. Barometerstand, entsprechend 19,36 p.C. Stickstoff.

		Berechnet.	Gefunden.	
C_{24}	144	68,24	68,34	68,30
H_9	9	4,26	4,55	4,52
N_3	42	19,90	19,38	19,38
O_2	16	7,60	7,73	7,80
		100,00	100,00	100,00

Die Analyse mit welcher auch die Menge des bei der Reduction ausgeschiedenen Schwefels im Einklange steht, weist also darauf hin, dass dieser Körper aus dem Isonitro-Azoxybenzid durch Austreten von 4 Atomen Sauerstoff ohne Eintreten von Wasserstoff an ihre Stelle entstanden ist, und seine Bildung hat nach folgender Gleichung stattgefunden:

$$C_{24}H_8(NO_4)N_2O_2 + 4HS = C_{24}H_9N_3O_2 + 4HO + 4S.$$

Eine solche Ausnahme bei der Bildung dieses Körpers verdient, wie es mir scheint, alle Aufmerksamkeit, und desshalb beabsichtige ich mich mit der Untersuchung einiger aus diesem Körper sowohl als auch aus dem Isonitro-Azoxybenzid hervorgehenden Verbindungen zu beschäftigen, um die Natur dieser Substanzen genauer auszumitteln. Jetzt will ich schliesslich nur noch der Wirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali auf das Isonitro-Azoxybenzid erwähnen.

Uebergiesst man 1 Theil Isonitro-Azoxybenzid mit einer heissen Lösung von 1 Theil Aetzkali in 8 Theilen Alkohol, so schmilzt es augenblicklich und löst sich dann beim Kochen mit schmutzigrüner Farbe auf; diese Auflösung fährt in Folge einer in ihr stattfindenden Reaction von selbst zu kochen fort, ihre Farbe geht in eine braunrothe über, die alkalische Reaction wird bedeutend schwächer und sie nimmt denselben Geruch an, welcher einem Gemenge von Nitrobenzid mit einer alkoholischen Kalilösung eigenthümlich ist. Kocht man nun bis zur Ausscheidung eines ölartigen oder harzartigen Körpers, und wäscht diesen mit Wasser aus, so erhält man als Rückstand eine braune, dickflüssige, theerähnliche Masse, welche über Nacht zu einem festen Körper erstarrt, aus dem es mir aber bis jetzt noch nicht gelungen ist durch Umkrystallisiren ein reines Product zu erhalten. Erhitzt man

den unreinen Körper in einer Retorte über seinen Schmelzpunkt, so erhält man zuerst etwas Wasser, dann aber beginnt in ihm gleichsam eine neue Reaction, in Folge deren er sich stark erhitzt und sogar bei der vorsichtigsten Regulirung des Feuers gewöhnlich unter Entwickelung eines riechenden Gases übersteigt. Giesst man nach Beendigung dieser Reaction das Uebergestiegene zurück und destillirt nun, so erhält man eine krystallinische orangefarbige Masse, welche von einer kleinen Menge eines ölartigen Körpers durchdrungen ist; presst man letzteren ab, so erhält man eine eigenthümliche aus der alkoholischen Lösung in dünnen, schmalen, langen Blättern von gelblicher Farbe krystallisirende Substanz, welche dem Nitranilin sehr ähnlich sieht, aber in Wasser unlöslich und vollkommen neutral ist. Von 10 Th. Isonitro-Azoxybenzid erhält man jederzeit 4 Th. oder nur wenig mehr von diesem Körper; destillirt man aber Isonitro-Azoxybenzid mit einer alkoholischen Kalilösung direct bis zu Ende, so erhält man weniger davon. Die ölartige mit diesem Körper zugleich sich bildende Flüssigkeit hat keine basischen Eigenschaften; in der Retorte bleibt viel Kohle zurück.

Ich führe noch an, dass von den Producten der Einwirkung der Salpetersäure auf das Azoxybenzid nicht allein der Dinitrokörper durch reducirende Substanzen eine organische Base liefert, sondern auch der leichtlösliche Körper, welcher Laurent's und Gerhardt's Analysen zufolge ein Mononitrokörper ist.

LXIII.

Zersetzung des Alloxans durch Cyanüre.

Ueber das von Rosing und Schischkoff dargestellte Oxalan (s. dies. Journ. LXXV, 52), dessen Zusammensetzung schon Liebig (das. LXXVII, 246) anders fand, hat auch A. Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 47) Versuche angestellt, welche die Unrichtigkeit Rosing's Analyse bestätigen.

Wenn eine verdünnte Alloxanlösung mit Blausäure und darauf mit Ammoniak versetzt wird, so scheidet sich sehr bald das sogenannte Oxalan aus. Bei dieser Einwirkung tritt die Blausäure nicht in das Alloxan oder dessen Zersetzungsproducte ein, sondern kann nachmals fast ganz genau in der ursprünglich angewandten Menge nachgewiesen werden. Ist die Alloxanlösung concentrirt, so fällt ausser dem Oxalan auch dialursaures Ammoniak nieder und es entweicht Kohlensäure.

Das Oxalan besteht nach des Verf. Analyse aus

C	27,7
H	3,8
N	32,4

übereinstimmend mit Liebig im Stickstoffgehalt und mit Rosing-Schischkoff im Kohlen- und Wasserstoffgehalt. Daraus ergiebt sich als einfachste Formel $C_6H_5N_3O_6$, in 100 Th.:

C	27,4
H	3,8
N	32,1
O	36,6

und darnach ist die Zersetzung des Alloxans diese:

$$2.\underset{\text{Alloxan.}}{C_8H_2N_2O_8} + 2\dot{H} + NH_3 = \underset{\text{Oxalan.}}{C_6H_5N_3O_6} + \underset{\text{Dialursäure.}}{C_8H_4N_2O_8} + 2\ddot{C}.$$

Die Eigenschaften des Oxalans fand der Verf. übereinstimmend mit den Angaben Rosing und Schischkoff's bis auf folgende Abweichungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxalan unzersetzt, denn es wird ganz unverändert durch Wasser ausgeschieden. Die

grossen farblosen Krystalle, die sich nach Rosing und Schischkoff aus der schwefelsauren Lösung ausscheiden und aus $C_{16}H_{10}N_4O_{18}$ bestehen sollen, sind nach dem Verf. nichts anderes als Alloxantin, entstanden aus einer Verunreinigung des Alloxans an dialursaurem Ammoniak.

Das Oxalan kann als Amid der Oxalursäure angesehen werden, und damit stimmen seine Zersetzungen sehr gut überein. Wird es in kalter Kalilauge gelöst, so entstehen Ammoniak und oxalursaures Kali, welches letztere bald in Oxalsäure und Harnstoff zerfällt. Demnach wird man es auch wohl aus Parabansäure und Ammoniak darstellen können:

$$C_6H_2N_2O_6 + NH_3 = C_6H_5N_3O_6.$$

Die Beobachtung Rosing's, dass $\frac{2}{3}$ des Kohlenstoffs des Oxalans beim Kochen mit Kali in Oxalsäure übergehen, stimmt damit vollkommen überein:

$$\underset{\text{Oxaluramid.}}{C_6H_5N_3O_6} + 4\dot{H} = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_8} + NH_3 + C_2H_4N_2O_2;$$

eben so, dass bei fortgesetztem Kochen mit Wasser oxalursaures Ammoniak entstehe:

$$C_6H_5N_3O_6 + 2\dot{H} = C_6H_4N_2O_8 + NH_3.$$

Versetzt man eine Alloxanlösung mit Blausäure und einer Aminbase, z. B. Aethylamin, Anilin und dergleichen, so erhält man Niederschläge, die dem Oxaluramid analog zusammengesetzt sind, und das mittelst Anilin erhaltene Product ist identisch mit Laurent-Gerhardt's Phenyloxaluramid, welches diese aus Parabansäure und Anilin darstellten. Betrachtet man Parabansäure, Oxaluramid u. s. w. als Di- und Triamide, so werden die Formeln folgende:

$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_4\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}C_4O_4\\C_2O_2\\H_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\}N_3$
Parabansäure. (Oxalylcarbonyldiamid.)	Oxaluramid. (Oxalylcarbonyltriamid.)	Aethyloxalursäure. (Oxalylcarbonyläthyltriamid.)	Phenyloxaluramid. (Oxalylcarbonylphenyltriamid.)

Die Zersetzung des Alloxans in Dialursäure und Oxalursäure geht am schönsten vor sich, wenn man zu der

mit Blausäure vermischten Lösung essig- oder kohlensaures Kali hinzufügt. Unter Wärmeentwickelung scheidet sich bald dialursaures Kali ab, und aus dem eingedampften Filtrat krystallisirt oxalursaures Kali. Das *dialursaure* Salz färbt sich an der Luft leicht röthlich. Es besteht bei 120° getrocknet nach Mosling aus $C_8H_3KN_2O_8$. Das *oxalursaure* Kali ist in kaltem Wasser schwer, reichlich in kochendem löslich; es besteht nach Mosling aus $C_6H_3KN_2O_8$. Seine warme Lösung giebt mit Chlorcalcium keinen Niederschlag, aber nach Zusatz von Ammoniak. Dieser Niederschlag löst sich in viel Wasser und giebt beim Kochen oxalsauren Kalk.

Die Zersetzung des Alloxans durch Alkalien geschieht so:

$$2.C_8H_2N_2O_8 + 2\dot{H} + 2\dot{K} = C_8H_3KN_2O_8 + C_6H_3KN_2O_8 + 2\ddot{C}.$$

Der Wasserstoff des Wassers verwandelt Alloxan in Dialursäure, der Sauerstoff einen anderen Theil in Kohlensäure und Parabansäure; letztere geht bei Anwesenheit von Ammoniak in Oxaluramid, bei Anwesenheit fixer Alkalien in oxalursaures Salz über.

Kaliumeisencyanür und -cyanid wirken nicht bei gleichzeitigem Vorhandensein von Alkalien auf Alloxan, es sei denn, dass dieselben Beimengungen von Cyankalium enthalten, und in so fern ist Alloxan das feinste Reagens für eine solche sonst schwierig nachzuweisende Beimengung.

LXIV.
Ueber die Vulpinsäure.

Diese in der *Cetraria vulpina* reichlich (bis an 12 p.C.) enthaltene, zuerst von Bebert dargestellte Säure haben A. Strecker und F. Möller (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXIII, 56) näher untersucht.

Behufs der Gewinnung wurde die Flechte (1 Th.) mit lauwarmem Wasser (20 Th.) und etwas Kalkmilch 6 Stun-

den macerirt, der Auszug mit Salzsäure übersättigt und der hellgelbe Niederschlag mit Wasser ausgewaschen. Durch Behandlung des Niederschlags mit Aether wurde die Vulpinsäure ausgezogen und beim Verdunsten des Aethers hinterblieb die Säure in durchsichtigen schwach gelben monoklinischen Krystallen.

Die Vulpinsäure löst sich in Wasser fast gar nicht, auch sehr wenig in verdünntem Weingeist, und selbst kochender absoluter Alkohol löst nicht viel. Das beste Lösungsmittel ist Chloroform. Beim Erhitzen über 100° schmilzt die Säure und erstarrt erkaltend krystallinisch, stärker erhitzt zersetzt sie sich. Sie besteht aus $C_{38}H_{14}O_{10}$.

		Berechnet.
C	70,6	70,8
H	4,3	4,3

Ihre Salze sind zum Theil krystallinisch, die der Alkalien und alkalischen Erden löslich, die der schweren Metalle unlöslich.

Das *Kalisalz*, $C_{38}H_{13}KO_{10} + 2\dot{H}$, durch Lösen der Säure in kohlensaurem Kali dargestellt, ist in Wasser und Weingeist ziemlich schwer löslich und bildet hellgelbe Nadeln, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Das *Ammoniaksalz*, $C_{38}H_{13}(NH_4)O_{10} + 2\dot{H}$, ist dem vorigen sehr ähnlich, verliert aber beim Erwärmen ausser Wasser auch Ammoniak.

Das *Barytsalz* bildet hellgelbe Nadeln, $C_{38}H_{13}BaO_{10} + 7\dot{H}$, aus wässriger Lösung, orangelbe Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Bisweilen erhält man helle und dunkle Krystalle gleichzeitig, die sich durch den Wassergehalt von einander unterscheiden.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes erhalten, ist ein gelber Niederschlag, der bei 100° sich schwärzt, auch in kochendem Wasser sich theilweis zersetzt. Der Gewichtsverlust bei 100° beträgt nur 1,2 p.C. und die Zusammensetzung ist $C_{38}H_{13}AgO_{10}$.

Die Usninsäure gleicht der Vulpinsäure sehr, unterscheidet sich aber von ihr dadurch, dass ihre Alkalisalze an der Luft sich röthen, und dass sie mit Alkalien ganz andere Zersetzungsproducte liefert.

Alphatoluylsäure. Wird Vulpinsäure mit Barythydratlösung destillirt, so scheidet sich reichlich oxalsaure Baryterde aus und mit den Wasserdämpfen gehen einige Oeltröpfchen (Toluol) und Holzgeist über; von letzterem wurde die Jodverbindung und das Methyloxalat dargestellt. Die wässrige Lösung in der Retorte, vom oxalsauren Baryt abfiltrirt und mit Kohlensäure gesättigt, liefert bei Zusatz von Salzsäure reichliche krystallinische Blätter einer mit der Toluylsäure isomeren Säure, welche die Verf. Alphatoluylsäure nennen. Diese, aus Alkohol, Aether oder heissem Wasser umkrystallisirt, sind breit, dünn, farblos, irisiren, schmelzen bei 76,5°, verbreiten unter 100° zum Husten reizende Dämpfe, kochen bei 265,5°, lösen sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser, sehr leicht in Weingeist und Aether.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind sehr leicht löslich und schwer krystallisirbar. Das Kupfersalz ist ein grüner amorpher Niederschlag, das Silbersalz bildet farblose Blättchen, die sich in kochendem Wasser lösen.

Die Analyse der Säure und des Silbersalzes führten zu der Formel $C_{16}H_8O_4$.

	Säure.	Berechnet.	Silbersalz.	Berechnet.
C	70,5	70,6	Ag 44,4	44,4
H	6,0	5,9		
O	—	23,5		

Von der Toluylsäure, wie sie aus Cymol dargestellt wird, unterscheidet sich die Alphatoluylsäure durch ihre breitblättrigen Krystalle und ihren niedrigeren Schmelzpunkt; dagegen scheint die aus Cyanbenzyl erhaltene Säure (s. dies. Journ. LXVII, 273) mit der Alphatoluylsäure identisch zu sein.

Durch Schwefelsäure, mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, und chromsaures Kali zersetzt sich beim Erhitzen die Alphatoluylsäure in Bittermandelöl. Eben so mit Braunstein und Schwefelsäure. Es findet also hier, wie bei den fetten Säuren, Uebergang in ein niedrigeres Glied einer homologen Reihe statt.

Mittelst Phosphorchlorid wurde Alphatoluylchlorid als schwere rauchende Flüssigkeit und aus dieser durch Ammoniak das Amid in röthlichen Krystallschuppen $\left.\begin{matrix}C_{16}H_7O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ erhalten.

In rauchender Salpetersäure verwandet sich die Säure in nadelförmige farblose Krystalle von Nitroalphatoluylsäure, die mit Alkalien gelbliche Salze giebt.

Die Spaltung der Vulpinsäure durch Barythydrat veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$C_{28}H_{14}O_{10} + 8\dot{H} = 2.\underset{\text{Alphatoluyl-säure.}}{C_{16}H_8O_4}, \underset{\text{Oxal-säure.}}{C_4H_2O_8} \text{ und } \underset{\text{Holzgeist.}}{C_2H_4O_2}.$$

Oxatolylsäure. Wenn in dem vorerwähnten Spaltungsversuche der Vulpinsäure statt Barythydrat Kalilauge von 1,05—1,15 spec. Gew. angewendet wird, so geht ebenfalls Wasser mit Holzgeist und einigen Oeltropfen über, aber in dem Rücktand ist eine andere Säure enthalten, die Oxatolylsäure. Sie scheidet sich, sobald man den Retorteninhalt mit verdünnter Salzsäure übersättigt, als krystallinisches Pulver aus, während sich eine grosse Menge Kohlensäure entwickelt. Von Alphatoluylsäure bilden sich bei dieser Zersetzungsweise nur Spuren, eben so von Oxalsäure.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist gewinnt man die Oxatolylsäure in farblosen vierseitigen rhombischen Prismen (1 + 1 axig), welche hart und leicht zerbrechlich, schwer in kochendem Wasser, aber leicht in Weingeist und Aether löslich sind, bei 154° schmelzen und bei höherer Temperatur nicht ohne Zersetzung sich verflüchtigen. Die Zusammensetzung der Säure, welche bei 100° keinen Gewichtsverlust erleidet, ist $C_{32}H_{16}O_6$.

			Berechnet.
C	75,0	74,6	75,0
H	6,2	6,1	6,2

Sie bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den alkalischen Erden schwer lösliche Salze.

Das *Barytsalz*, $C_{32}H_{15}BaO_6 + 4\dot{H}$, scheidet sich beim Vermischen von Chlorbaryum mit dem Ammoniaksalz

krystallinisch aus und kann aus verdünntem Weingeist in warzigen Aggregaten oder feinen glänzenden Blättchen erhalten werden.

Das *Silbersalz* scheidet sich ebenfalls durch doppelte Zersetzung aus und besteht bei 100° getrocknet aus $C_{32}H_{15}AgO_6$.

Das *Bleisalz* bildet farblose Nadeln, die kaum in Wasser sich lösen, bei 100° nicht alles Krystallwasser verlieren und aus $C_{32}H_{15}PbO_6 + 4\dot{H}$ bestehen.

Das *Aethyloxydsalz*, aus Jodäthyl und dem Silbersalz gewonnen und aus Weingeist umkrystallisirt, bildet farblose Prismen, $C_{32}H_{15}(C_4H_5)O_6$, die bei 45,5° schmelzen und in Ammoniak und kohlensauren Alkalien sich nicht lösen.

Eine Nitroverbindung der Oxatolylsäure scheint die zähe amorphe Masse zu sein, welche durch Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Oxatolylsäure und Ausfällen mit Wasser erhalten wird.

Wenn die Oxatolylsäure mit einer Kalilauge von 1,2—1,3 spec. Gew. im Kochen erhalten wird, so zersetzt sie sich in Toluol, welches mit den Wasserdämpfen übergeht und Oxalsäure, welche aus dem Retortenrückstand gewonnen wird. Die Identität dieses Toluols mit dem auf andere Art dargestellten ergiebt sich aus der Zusammensetzung $C_{14}H_8$, den Eigenschaften des daraus bereiteten Nitrotoluols und dem Siedepunkt, welcher = 112° gefunden wurde. Noch leichter zerlegt sich in die genannten Producte die Nitrooxatolylsäure beim Kochen mit Kalilauge.

Die Spaltung geschieht so:

$$\underset{\text{Oxatolylsäure.}}{C_{32}H_{16}O_6} + 2\dot{H} = \underset{\text{Oxalsäure.}}{C_4H_2O_2} + 2.\underset{\text{Toluol.}}{C_{14}H_8}.$$

Ob die Benzilsäure, homolog mit der Oxatolylsäure, wie diese etwa in Benzin und Oxalsäure spaltbar sei, ist eine nahe liegende Frage.

Die Zersetzung der Vulpinsäure durch Kalilauge veranschaulicht sich durch folgende Gleichung:

$$C_{38}H_{14}O_{10} + 6\dot{H} = \underset{\text{Oxatolylsäure.}}{C_{32}H_{16}O_6}, \underset{\text{Holzgeist.}}{C_2H_4O_2}, 4\ddot{C}.$$

Trotz der verschiedenen Zersetzungsproducte, welche die Behandlung mit Baryt einerseits und mit Kali andererseits liefert, ist doch eine Uebereinstimmung in ihnen so weit vorhanden, als die Endproducte in beiden Fällen gleich sind, denn auch die Alphatoluylsäure zerlegt sich in Toluol und Kohlensäure, zwar nicht mittelst Kali, aber doch bei der Destillation mit Kalk.

In der *Cetraria vulpina* existirt noch eine andere Säure, welche in farblosen Nadeln krystallisirt, aber wegen zu geringen Materials von den Verf. nicht näher untersucht werden konnte.

LXV.

Chemische Mittheilungen.

Von

J. Löwenthal.

1) Die Umwandlung des inactiven Sauerstoffs in activen.

Vorliegende Arbeit kann als die Fortsetzung der von mir in diesem Journal, Bd. LXXVI, p. 484, veröffentlichten gelten.

In citirter Arbeit habe ich gezeigt, dass wenn Zinnchlorür oder schweflige Säure mit Chamäleon oder chromsaurem Kali in Luft haltigem Wasser zusammenkommen, der im Wasser gelöste Sauerstoff sofort von beiden Körpern aufgenommen wird.

Bei vorliegender Arbeit musste zuerst mein Augenmerk darauf gerichtet sein, zu untersuchen, wie weit die Indifferenz des gewöhnlichen Sauerstoffs sich erstreckt. Weiter musste ermittelt werden, welche Körper den inactiven Sauerstoff in activen umwandeln, und bei welcher Temperatur dieses stattfindet.

Ferner war zu untersuchen, ob nur eine dem oxydirbaren Körper entsprechende Quantität Sauerstoff activ wird, oder ob sich auch noch freier activer Sauerstoff nachweisen lässt.

Unter den oxydirbaren Körpern habe ich bis jetzt noch keine neuen gefunden, welche so wie das Zinnchlorür und die schweflige Säure sich zum Chamäleon und anderen Körpern verhalten. Ich habe daher ausschliesslich meine Versuche mit dem Zinnchlorür angestellt.

Die von mir erhaltenen Resultate sind folgende:

1) *Wird durch eine Zinnchlorürlösung während 40 Minuten ein starker Luftstrom getrieben, so hat sich der Titer auch nicht im geringsten verändert.*

2) Durch directe Versuche stellte es sich heraus, dass Brom eben so wenig wie Chlor und Jod den Sauerstoff activ zu machen vermag.

3) Wie die soeben genannten Körper verhält sich der Chlorkalk.

4) Dagegen verhält sich die chlorige Säure und die Hypochlorsäure wie das Chamäleon, d. h. beide machen den Sauerstoff activ. Dieses wird den von mir in citirter Arbeit begangenen Irrthum erklären, indem ich dort angegeben, dass der Chlorkalk ebenfalls den Sauerstoff activ mache. Zu den damaligen Versuchen bediente ich mich einer Chlorkalklösung, welche längere Zeit am Lichte gestanden hatte, folglich chlorigsauren Kalk enthalten konnte. (Gmelin, 4. Aufl. Bd. II, p. 208*).

5) Das phosphorsaure Manganoxyd verhält sich genau wie das Chamäleon.

6) Die Molybdänsäure zeigt ein Verhalten, welches ich bis jetzt noch nicht zu erklären vermag. Setzt man nämlich zu 1 Liter Wasser 5 oder 10 C.C. Salzsäure, dann eine genügende Quantität oder auch das Doppelte derselben einer klaren Lösung von molybdänsaurem Natron, und schliesslich eine bestimmte Menge Zinnchlorürlösung, und titrirt sodann diese blaue Flüssigkeit mit Chamäleon,

*) Neue und ganz bestimmte Nachrichten hierüber finden sich im Jahresbericht von Liebig und Kopp. Jahrgang 1855. p. 789.

so erhält man ganz denselben Titer, als wenn man statt der Molybdänsäure Eisen- oder Kupferchlorid*) angewandt hatte. Setzt man aber jetzt wieder zu derselben Flüssigkeit Zinnchlorürlösung mit oder ohne Salzsäure, so verbraucht man weniger Chamäleon, als das erste Mal, und so fort, wenn dieses wiederholt wird. Setzt man aber beim ersten Male, bevor Chamäleon zugesetzt wurde, Kupferchlorid hinzu und titrirt dann aus, so erhält man sofort ganz andere Resultate.

Wie die Molybdänsäure verhält sich auch die Wolframsäure.

7) *Der Sauerstoff wird durch die Gegenwart von Chamäleon activ, bei +3° R. eben so schnell und so leicht wie bei einer höheren Temperatur, z. B. +30° R.* Dieses sind die beiden Extreme, welche ich bis jetzt versucht habe.

8) Man kann die Versuche so anstellen, dass sich freier activer Sauerstoff nachweisen lässt. *Dieser active Sauerstoff hat die Eigenschaft, wieder anderen gelösten Sauerstoff activ zu machen.* Diese Eigenschaft wird das beste Mittel an die Hand geben, Spuren von gelöstem Ozon und Wasserstoffhyperoxyd zu entdecken, vorausgesetzt, dass sie die Eigenschaft besitzen, nach meiner Methode den Sauerstoff activ zu machen. (Wenn auch nicht beiden, so kommt doch sehr wahrscheinlich einem davon diese Eigenschaft zu.) Wenn die auf Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd zu prüfende Flüssigkeit mit mehreren Litern Wasser, welche hinreichend Salzsäure und Zinnchlorür von bekanntem Gehalt führen, gemischt und ½ Stunde stehen gelassen wird, so wird die Wirkung des primitiven activen Sauerstoffs ausserordentlich vermehrt sein.

9) Der Sauerstoff wird activ, wenn das Zinnchlorür vorher in das Wasser gethan wird und dann das Chamäleon, *aber auch eben so gut*, wenn das Chamäleon vorher ins Wasser kommt und das Zinnchlorür nachträglich langsam hinzugetröpfelt wird. Welches die beste Methode von beiden ist, habe ich noch zu ermitteln.

---

*) Das Kupferchlorid stelle ich mir dar durch Zersetzung von chemisch reinem schwefelsauren Kupferoxyd und Baryumchlorid.

In einer späteren Arbeit über vorliegenden Gegenstand, werde ich auch die nöthigen Belege zu dieser Arbeit mittheilen. Bis dahin will ich auch die zu machenden Folgerungen aufbewahren. Nur eins muss ich jetzt schon bemerken, dass nämlich vorliegende Arbeit zu den von Schönbein nachgewiesenen allotropischen Zuständen des Sauerstoffs noch einen neuen hinzufügt.

Thatsache ist, dass der Sauerstoff in der unterchlorigen Säure sich anders verhält als derjenige in der chlorigen Säure; der Sauerstoff in dem Eisenoxyd anders als derjenige im Manganoxyd u. s. w.

In diesem Journal, Bd. LXXVII, p. 257, befindet sich eine Abhandlung von Schönbein, in welcher dieser Chemiker über die Einwirkung des Chamäleons und des chromsauren Kalis auf das ozonisirte Terpentinöl Mittheilungen macht. Schönbein sucht hierbei darzuthun, dass die Einwirkung dieselbe sei, wie die von ihm früher nachgewiesene Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes und des Baryumhyperoxydes einerseits und derjenigen Oxyde, welche von demselben Chemiker Ozonite genannt werden, andererseits. Bei diesen hat Schönbein gezeigt, dass eine der beiden ersteren durch Zusatz von einem der letzteren, beide katalysirt werden und ihren Sauerstoff als gewöhnlichen (passiven) entweichen lassen.

Ich glaube, auf Grund meiner Untersuchungen, annehmen zu müssen, dass der im Terpentinöl gelöste Sauerstoff allerdings katalysirt wird, *nicht aber wie Schönbein meint, zu inactivem, sondern zu activem.* Derjenige Sauerstoff, welcher vom Chamäleon und chromsaurem Kali abgegeben wird, bleibt was er war, *activ.* Mit anderen Worten, die Erscheinung ist *genau* dieselbe, wie die von mir beobachtete und weiter oben näher angegebene, dass nämlich das Chamäleon und das chromsaure Kali den im Terpentinöl gelösten Sauerstoff activ machen, gerade so, wie dort den im Wasser gelösten; ungeachtet, dass der im ozonisirten Terpentinöl gelöste Sauerstoff nicht mehr ganz gewöhnlicher (passiver) ist.

Hier meine Beweise:

1) Schönbein giebt schon lange Zeit an: *Nur der ozonisirte (active) Sauerstoff kann sich mit anderen Körpern verbinden.* Ich glaube, meine weiter oben mitgetheilten Erfahrungen sind für diesen Ausspruch eine bedeutende Stütze, wenn derselbe deren allenfalls noch bedarf. Aber dieses allein reicht auch schon hin, in vorliegendem Falle das zu beweisen, was ich beweisen will. *Denn hiernach kann gewöhnlicher Sauerstoff das Terpentinöl nicht oxydiren.*

Schönbein giebt ferner Folgendes an:

2) Wenn ein Antozonit sich mit einem Ozonit katalysirt, entwickelt sich gewöhnlicher Sauerstoff.

3) Wenn sich Terpentinöl ozonisirt, bleibt dieses, selbst in der Kälte, nicht ganz *unverändert*, sondern es wirkt der mit ihm vergesellschaftete Sauerstoff mehr oder weniger oxydirend ein.

4) Dass bei der Katalyse des ozonisirten Terpentinöls mit Chamäleon oder chromsaurem Kali keine merkliche Gasentwickelung stattfindet.

5) Dass der verschiedene Sauerstoff, sowohl des Terpentinöls als auch der Chromsäure oder des Chamäleons, wohl nirgend wo anders hinkommen kann, als in das Terpentinöl selbst, dadurch Harz u. s. w. bildend.

Die Hauptgründe, welche Schönbein für seine Ansicht angiebt, sind: dass *unverändertes* Terpentinöl weniger schnell auf Chamäleon und gar nicht auf Chromsäure wirkt, während ozonisirtes (wie wir in 3 gesehen haben *verändertes*) Terpentinöl schneller auf ersteres und kräftig auf letztere einwirke.

Wie ich schon weiter oben angedeutet habe, wird durch die Gegenwart des Chamäleons oder der Chromsäure der im Terpentinöl enthaltene Sauerstoff der Art verändert, dass er unmittelbar die Bestandtheile des Terpentinöls, mit welchen er in Berührung ist, oxydirt, und diese Oxydationsproducte sind es, welche viel energischer auf das Chamäleon oder die Chromsäure einwirken, als noch unverändertes Terpentinöl; nicht wegen ihrer leichteren Oxydirbarkeit, sondern auch weil diese Producte höchst wahrscheinlich viel leichter, wo nicht löslicher, doch misch-

barer mit der wässrigen Lösung des Chamäleons oder der Chromsäure sind. Diese doppelte Oxydation erklärt hinreichend die Wärmeentwickelung, welche Schönbein beim Vermischen grösserer Quantitäten von ozonisirtem Terpentinöl und Chamäleon oder Chromsäure beobachtet hat.

Ich habe zwar noch nicht durch directe Versuche ermitteln können, ob die blosse Gegenwart von Chamäleon oder Chromsäure in der lufthaltigen Zinnlösung genügt, um den gelösten Sauerstoff activ zu machen, oder ob immer eine Oxydation, wenn auch nur von geringem Gehalt, dem Activwerden des gelösten Sauerstoffs vorausgehen muss.

Dem sei wie ihm wolle, so kann doch in dem vorliegenden Falle hierdurch kein Zweifel entstehen, denn wenn auch eine Oxydation vorausgehen muss, so hat diess ja keine Schwierigkeit, da wir es mit *verändertem* Terpentinöl zu thun haben. So viel habe ich schon oft beobachtet, dass wenn nur auf einer Seite Chamäleon zugesetzt wird, das Activwerden des gelösten Sauerstoffs sich durch die ganze Flüssigkeit fortpflanzt. Dieses findet leicht seine Erklärung, da, wie ich bereits erwähnt habe, der activ gemachte Sauerstoff die Eigenschaft besitzt, wieder anderen gelösten Sauerstoff activ zu machen.

2) Ueber Reductions- und Oxydationsanalysen.

In diesem Journal, Bd. LXXVIII, p. 193, findet sich eine Arbeit von Hrn. Lenssen, welche zum Zweck hat, den Oxydations- und Reductionsanalysen einen wissenschaftlich sicheren Boden zu geben.

Nach den von dem Verf. aufgestellten Sätzen würden mehrere als gut bewährte analytische Methoden beseitigt werden müssen, sodann würden viele Körper, nach dem ihnen in der Theorie angewiesenen Platz *gar nicht* analysirt werden können. So finden wir p. 195 angegeben, dass 1) bei der Oxydation in *Säuren* übergehende Körper nur in *alkalischer* Lösung mit *alkalipathischen Oxydationsmitteln* gemessen werden können:

SO_2, S_2O_2, Cr_2O_3, SnO, AsO_3, SbO_3, MnO, MoO u. s. w.

es wird dabei bemerkt, dass zur Gruppe I Jodlösung sich eigne u. s. w.

Dessen ungeachtet findet sich im Verlauf der Abhandlung, dass vier von den acht genannten Körpern auf diese Weise sich nicht analysiren lassen.

Diese sind: SO_2, Cr_2O_3, MnO und MoO.

Von dem Zinnoxydul giebt Lenssen an, dass es sich sehr genau in alkalischer Lösung durch Jod titriren lasse, hat aber die Belege nicht mitgetheilt, welche beweisen, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff ganz ohne Einwirkung ist, so wie ein längerer Contact mit der Luft.

Von der schwefligen Säure sagt Lenssen: Die Oxydation der schwefligen Säure in alkalischer Lösung geht normal vor sich. Die SO_2 ist aber unter diesen Umständen so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft oder den freien Sauerstoff im lufthaltigen Wasser, dass man bei analytischen Arbeiten mit derselben immer über den richtigen Titer im Unklaren ist.

Dessen ungeachtet steht die schweflige Säure, wie wir gesehen, bei Lenssen in der Gruppe, welche in alkalischer Lösung titrirt werden soll. Hingegen hat nach Lenssen Streng einen Missgriff gethan, indem derselbe das Zinnoxydul durch Chromsäure titrirt, obgleich die Oxydation eine *sehr* genaue normale ist, indem Zinnoxydul neben Chromsäure nicht bestehen kann. In beiden Fällen werden die Unregelmässigkeiten *nur* durch den im Wasser gelösten Sauerstoff verursacht.

Ferner bemerkt Lenssen am Schlusse seiner Arbeit: Die Einwirkung des Jods ist ziemlich analog derjenigen des freien Sauerstoffs. Stark saure Zinnoxydullösungen können durch Jod nur unvollständig oxydirt werden. Verdünnte schwach saure Zinnlösungen können durch Jod desshalb nicht vollständig oxydirt werden, weil eben durch den Oxydationsprocess selbst so viel neue Säure (JH) entsteht, dass wieder der vorletzte Fall eintritt. (Woher soll die viele Jodwasserstoffsäure kommen, wenn die Lösung schwach sauer und verdünnt ist?)

Diese Angaben stimmen mit meinen Erfahrungen nicht überein, auch Casselmann erwähnt nichts hiervon.

Lenssen sagt auch: Ein Alkali erhöht immer die Stabilität einer Säure, und zwar um so mehr, als das Alkali a) ätzend ist, b) der Quantität nach vorherrscht (Massenwirkung).

Diese Angaben stimmen nicht mit den von mir erhaltenen Resultaten überein. Bei meiner Untersuchung über das Indigoweiss (dies. Journ. LXX, 463) habe ich gefunden, dass die Chromsäure in starker und mässig verdünnter Kali- oder Natronlauge, von Zinnoxydul aber auch eben so leicht von Eisenoxydul reducirt wird. Diess geschieht aber auch noch in den beiden kohlensauren Alkalien, *nicht aber* in den zweifach-kohlensauren Alkalien.

3) Verhalten des Wasserstoffs unter höherem Druck.

In diesem Journal, Bd. LXXVIII, p. 315, ist eine Arbeit von N. Békétoff enthalten, welche über das Verhalten des Wasserstoffs bei höherem Druck berichtet.

Diese interessante Arbeit erinnert mich an eine Erfahrung, welche ich 1849 gemacht. Damals fand ich, dass Zinkpulver in kaustischer Lauge den Indigo reducirt. Diese Versuche nahm ich aber immer in kleinen Flaschen mit gut verschliessendem Korke vor. Die Färbversuche, welche ich auf baumwollenem Stoff mit meiner neuen Küpe machte, fielen befriedigend aus. Sie schien daher einen Versuch im Grossen werth zu sein.

Auf Empfehlung des Herrn Prof. Girardin stellte mir ein Fabrikant in Rouen die dazu nöthigen Materialien und Geräthschaften zur Verfügung. Es ergab sich aber, dass sich im Grossen auch nicht eine Spur Indigo reducirte.

Bei dem Oeffnen meiner kleinen Versuchsflaschen fand ich, dass Gas mit einer gewissen Gewalt ausströmte, so wie auch, dass dieses ausströmende Gas brennbar war.

Bei meinen Versuchen im Grossen standen mir keine Gefässe zu Gebote, welche hermetisch verschliessbar waren. Schon damals vermuthete ich, dass der Druck eine bedeutende Rolle dabei spielen müsse. Ich konnte dieses aber nicht mit der hinreichenden Gewissheit behaupten, so lange ich nicht bei gewöhnlichem Luftdruck und unter

gleichzeitiger Abhaltung des Sauerstoffs der Luft die Reduction versuchte.

4) Notiz in Betreff der Reinigung der bedruckten Zeuge vor dem Ausfärben.

Es ist allgemein bekannt, dass diejenigen Stoffe, welche mit essigsaurer Thonerde oder Eisenbeize gedruckt sind, vor dem Ausfärben mit Krapp einer sorgfältigen Reinigung bedürfen. Diese Reinigung hat 1) angeblich zum Zweck, die Beizen auf dem Stoff zu befestigen, 2) das Verdickungsmittel (Stärke, Gummi u. s. w.) vollständig zu entfernen.

Vieles ist schon hierüber geschrieben worden. Es ist mir aber nicht bekannt, dass jemals der Diastase Erwähnung geschehen sei. Und doch ist deren lösende Wirkung auf Stärke allgemein bekannt. Ich habe daher Versuche mit derselben, d. h. mit Malz, angestellt. Ich habe gefunden, dass das Malz in Verbindung mit vorher abgekochter Kleie oder Kuhkoth sehr vorzüglich ist, um solche Stoffe, die mit Thonerdebeize, mit Stärke verdickt, gedruckt sind, sehr schnell zu reinigen. Etwas langsamer geht es mit Eisenbeize, aber immer noch ungleich schneller wie ohne Anwendung von Malz*).

In Verbindung von Wasserglas war es nicht anwendbar, indem es dann Flecken beim Färben verursachte. Dieses ist aber nur vom Malz gesagt, ganz anders kann es sich vielleicht auch in diesem Falle mit reiner Diastase herausstellen.

5) Ventilation von Brunnen u. s. w.

Vor einigen Monaten wurde in meiner Nähe ein alter Brunnen tiefer gegraben. Ich wurde benachrichtigt, dass sich in demselben Stickluft (Ausdruck der Arbeiter) be-

*) Eine Temperatur von 35 bis 40° R. genügt, um das Malz stark einwirkend zu haben.

finde. Ich ging hin und fand wirklich, dass in einer gewissen Tiefe ein Licht erlösche.

Ich wollte daher Anstalten treffen, durch die bekannten Mittel die irrespirablen Gase zu entfernen, wurde aber bald daran verhindert, indem mir Herr M. J. Hünerbein, Kupferschmied und Pumpenmacher von hier (Elberfeld), erklärte, er wende bei solchen Fällen bereits eine Reihe von Jahren ein viel einfacheres Verfahren an, wie das, welches ich ausführen wollte, indem er ganz einfach ein Gefäss mit concentrirter Salzsäure und Zink (Granalien) hinunter lasse, dieses vertreibe in kurzer Zeit alle böse Luft. Es sei aber erforderlich, dass die Säure mit dem Zink stark koche (also eine stürmische Gasentwickelung). Dieses Mittel sei ihm noch nie fehlgeschlagen, und habe sich niemals eine Explosion beim unmittelbaren Einsenken von Licht gezeigt. Um den Salzsäuredampf zu beseitigen, lässt er einen offenen Regenschirm nieder und zieht ihn sofort wieder heraus. Auf mein ferneres Befragen, wenn es sich um ein Menschenleben handele, wie schnell er dann glaube nach seiner Methode fertig zu werden, versicherte Herr Hünerbein, dass er nach fünf Minuten bei der Person sein wolle, ohne für sich selbst das Geringste zu befürchten. Ich glaube Vorliegendes der Oeffentlichkeit übergeben zu müssen, da einerseits Zink und Salzsäure überall leicht vorräthig zu halten sind, andererseits allerdings das sehr leichte *mit grosser Heftigkeit* entwickelte Wasserstoffgas einen lebhaften und schnellen Luftzug hervorbringt.

In offenen Kellern und Brunnen ist nicht leicht ein Zurückbleiben von Knallgas zu befürchten, da dasselbe, wie bekannt, mit grosser Schnelligkeit in Gefässen entweicht.

Nachschrift. Auf meine Anfrage an Herrn Hünerbein, wie er auf diese Methode gekommen, erwiderte mir derselbe, dass er bei seinem Geschäft sehr häufig Pechdünste in seiner Werkstelle habe. Aber auch sehr häufig bedürfe er Salzsäure, in welcher Zink vorher gelöst sei. Diese letztere Zinklösung macht sich Herr Hünerbein selbst, und bei dieser Darstellung habe er beobachtet,

dass alle Dünste ohne Ausnahme sofort aus seiner Werkstelle verschwunden sind und eine gesunde reine Luft an deren Stelle getreten.

LXVI.
Beiträge zur Kenntniss der Eiweisssubstanzen.

Von
Dr. **A. Fröhde***).

III. Ueber eine merkwürdige Zersetzung des Tyrosins.

Durch Behandeln der Eiweissstoffe, des Horngewebes, der leimgebenden Gewebe u. s. w. durch Alkalien oder Mineralsäuren erhält man hauptsächlich dreierlei Producte: 1) Körper der Glycinreihe (Amidofettsäuren), 2) Tyrosin, 3) eine nicht näher untersuchte braune unkrystallinische Masse.

Diesen Producten entsprechend liefern dieselben Stoffe durch trockne Destillation hauptsächlich dreierlei Reihen Basen: 1) Alkoholbasen, 2) Anilin und die der Anilinreihe $C_{2n}H_{2n-5}N$ isomeren Picolinbasen: Pyridin, Picolin, Collidin, Lutidin und Parvolin, 3) Pyrrholbasen.

Die Oxydationsproducte derselben Stoffe sind: 1) den Körpern der Glycinreihe sowohl wie den Alkoholbasen entsprechende Cyanüre oder Nitrile einerseits und flüchtige Fettsäuren so wie ihre Aldehyde andererseits; 2) mehrere aromatische Säuren nebst ihren Aldehyden, dem Anilin und den Picolinbasen entsprechend; 3) nicht näher untersuchte, bei der Destillation zurückbleibende weiche Substanzen.

Fasst man diese Analogien näher ins Auge, so drängt sich unwillkürlich die Frage auf, ob nicht das Bitterman-

*) Vergl. dies. Journ. LXXIX, 303.

delöl und die Benzoësäure, welche bei der Oxydation auftreten, ihren Ursprung aus dem Tyrosin nehmen.

Erwägt man unter dieser Voraussetzung die Verhältnisse näher, so ergiebt sich sogleich, dass das Bittermandelöl und die Benzoësäure nicht zum Tyrosin in einer ähnlichen Beziehung stehen können, wie etwa das Leucin zur Valeriansäure und ihrem Aldehyd; denn in diesem Fall müsste, wie schon vermuthet worden ist*), Anissäure und anisylige Säure erhalten werden, nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Leucin.}}{C_{12}H_{13}NO_4} = \underset{\text{Valeral.}}{C_{10}H_{10}O_2} + C_2HN + 2HO.$$

$$\underset{\text{Tyrosin.}}{C_{18}H_{11}NO_6} = \underset{\text{Anisaldehyd.}}{C_{16}H_8O_4} + C_2HN + 2HO.$$

Es wäre dann eine künstliche Bildung des Tyrosins aus Anisaldehyd und Blausäure möglich, und wie die Umwandlung des Essigsäurealdehyds vermittelst Blausäure in Alanin zu bewerkstelligen.

Eben so wenig wie diess, ist es umgekehrt denkbar, dass, um das Verhältniss zum Bittermandelöl auszudrücken, dem Tyrosin eine andere Formel beizulegen sei, etwa $C_{16}H_7NO_4,HO$; denn in diesem Fall müsste man, abgesehen davon, dass die Analysen kaum eine andere Formel als $C_{18}H_{11}NO_6$ zulassen, durch Oxydation vermittelst Chromsäure Phenylcyanür, dem Valeronitril des Leucins entsprechend, erhalten.

Es muss vielmehr das Tyrosin eine vom Leucin und Glykokoll ganz abweichende Constitution haben, was auch sein Verhalten gegen Säuren und Basen und namentlich gegen Salpetersäure anzeigt, wodurch eine Nitroverbindung entsteht, während vom Leucin und Glycin keine Nitroverbindung bekannt ist.

Der Beweis der Vermuthung, dass das Bittermandelöl aus dem Tyrosin stamme, und zweitens, dass dasselbe eine vom Leucin und seinen Homologen ganz abweichende Constitution haben müsse, konnte dem Auseinandergesetzten nach auf zweierlei Weise geführt werden, einmal durch

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 314.

Untersuchung der Oxydationsproducte vermittelst sauren chromsauren Kalis und Schwefelsäure, und andererseits durch Darstellung der Base vermittelst der trocknen Destillation unter Zusatz einer unorganischen Base, etwa Kalk.

Der Weg der Oxydation durch saures chromsaures Kali und Schwefelsäure schien der schnellere und leichtere zu sein, und in der That zerfiel das Tyrosin hierdurch sofort in Bittermandelöl und in ebendieselben Säuren, welche bei der Oxydation des Glycins auftreten.

Das Tyrosin wurde nach dem Verfahren von Schwanert*), nämlich durch 18stündiges Kochen der Lösung von 1 Kilogrm. Hornspähnen in 2 Kilogrm. Schwefelsäure und 6 Litern Wasser dargestellt, die Säure durch die entsprechende, berechnete Menge Kalk, und der überschüssige Kalk durch Oxalsäure**) gefällt. Aus den durch Eindampfen des Filtrats zuerst erhaltenen Krystallisationen — gelbliche Blättchen auf der Oberfläche und unregelmässig gestaltete Körnchen am Boden der Schaale — liessen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren, voluminöse sternförmige Nadeln erhalten, welche beim Trocknen sich zu einer seideglänzenden Masse zusammenzogen.

Wird das so erhaltene Tyrosin, welches mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, rothe Flocken niederfallen liess, während die darüber stehende Flüssigkeit völlig klar wurde und eine intensiv rothe Farbe annahm, beim Stehenlassen aber von Neuem rothe Flocken absetzte und sich endlich entfärbte, — durch verdünnte Schwefelsäure in einer Retorte gelöst und saures chromsaures Kali in Stücken zugesetzt, so findet in wenigen Augenblicken eine heftige Einwirkung statt, die Mischung erwärmt sich unter Entwickelung von Kohlensäure und es entsteht ein betäubender Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CII, 222.

**) Die Anwendung von Oxalsäure halte ich nicht für vortheilhaft.

Destillirt man nun aus der mit Kühlrohr versehenen Retorte, wobei jedoch nur schwache Hitze anzuwenden ist, um ein Uebersteigen der concentrirten Mischung*) zu vermeiden, so erscheinen in der Vorlage Oeltropfen, in denen meistens kleine Flocken einer weissen Substanz zu erkennen sind, während eben solche Oeltropfen im Halse der Retorte und im Kühlrohr längere Zeit haften bleiben. Diese Oeltropfen lösen sich später und schliesslich geht ein Destillat über, welches nach Essigsäure riecht.

Das Destillat reagirte sauer, besass einen starken Geruch nach Blausäure und Bittermandelöl und enthielt kleine weisse Flocken, welche darin herumschwammen. Ein Theil gab, durch Kalilauge neutralisirt, mit schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd nach Zusatz von Salzsäure den charakteristischen blauen Niederschlag der Cyanwasserstoffreaction, indess in geringem Maasse.

Um das Bittermandelöl von den Säuren zu trennen, wurde das Destillat mit kohlensaurem Natron neutralisirt und als die entweichende Kohlensäure nach einiger Zeit die geringe Menge Blausäure vertrieben hatte, von Neuem destillirt und nur so lange die übergehende Flüssigkeit aufgefangen, als sie den Geruch nach Bittermandelöl zeigte. Wenn man dieses, das Bittermandelöl enthaltende Destillat, mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, das nach der Destillation aus der milchig trüben Flüssigkeit sich abscheidende Oel mit Chlorcalcium vollständig entwässert und unter Zusatz von etwas Kalkhydrat zur Zurückhaltung der entstandenen Benzoësäure rectificirt, so erhält man, während im Halse der Retorte und im Kühlrohr Oeltropfen haften bleiben, die sich bald durch Bildung einer strahlig flockigen Substanz von saurer Reaction trüben, das Bittermandelöl rein, welches mit Kalilauge oder Salpetersäure behandelt Benzoësäure lieferte, leicht erkennbar durch den Schmelzpunkt bei 120°, durch ihre schwere Löslichkeit in kaltem und leichte Löslichkeit in heissem Wasser so wie in Aether.

---

*) Diess findet nämlich bei gehöriger Verdünnung nicht Statt; dann löst sich aber das Bittermandelöl. Vergl. unten.

Das Auftreten der Benzoësäure liess sich noch weit bestimmter in dem sauren und zur Entfernung des Bittermandelöls an Natron gebundenen Theil des Destillats nachweisen. Dampft man diese Natronsalze im Wasserbade bis zur Trockniss ein und versetzt sie mit verdünnter Schwefelsäure*), so scheiden sich weisse, seideglänzende Schüppchen ab, welche sich leicht in heissem Wasser lösen und beim Erkalten als in einander verfilzte Krystalle niederfallen, von denen einige die bekannten Tafeln mit rechten Winkeln durch die Lupe erkennen liessen. Die Krystalle schmolzen bei 120—121°, sublimirten in einem schmalen Reagensglase erwärmt, zu silberglänzenden, nadelförmigen Krystallen, welche meist in wagrechter Stellung locker am Glase hafteten; die geschmolzene Masse erstarrte zu büschelförmigen Krystallaggregaten, angezündet brannte sie wie Fett mit russender Flamme. In Ammoniak gelöst gab die Säure nach Verdunstung des überschüssigen Ammoniaks mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst beim Eindampfen im Wasserbade silberglänzende Nadeln und Schüppchen gab.

0,131 schmolzen beim Erhitzen, verbreiteten erstickende Dämpfe und hinterliessen nach dem Glühen 0,0615 Ag = 46,95 p.C.

Benzoësaures Silber enthält:

		Gefunden.
Silber	47,11	46,95
Säure	52,89	
	100,00	

Die von dem schwefelsauren Natron abdestillirten Säuren zeigten mit kohlensaurem Natron neutralisirt und zur Krystallisation abgedampft, nachdem noch die geringe Menge benzoësauren Natrons und des am Boden abgesetzten, blumenkohlartig gestalteten, valeriansauren Natrons entfernt war, deutliche Krystalle von *essigsaurem Natron*. Umkrystallisirt verloren 0,1825 bei 100° 0,0725 an

*) Auf der Oberfläche der Flüssigkeit erschienen einige Tröpfchen von Valeriansäure, die von dem nicht ganz beseitigten Leucin stammten und so viel als möglich entfernt wurden.

Gewicht = 39,72 p.C. Wasser, und gaben im Tiegel mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und geglüht = 0,095 $NaO.SO_3$ = 0,04148 NaO = 22,72 p.C.

$NaO, C_4H_3O_3 + 6HO$ enthält:

		Gefunden.
Wasser	39,61	39,72
Natron	22,90	22,72
Säure	37,49	37,56
	100,00	100,00

Es bleibt hierbei unentschieden, ob die Essigsäure von dem Tyrosin oder von weiterer Oxydation der aus dem beigemengten Leucin herstammenden Valeriansäure herrührt; indess macht ihre Menge und die Möglichkeit einer Bildung aus der Atomgruppe $C_4H_5NO_4$, indem bekanntlich durch Erhitzen der Monobromessigsäure mit Ammoniak Glykokoll und Bromammonium entsteht nach Gleichung:

$$\underset{\text{Monobromessigsäure.}}{HO, C_4H_2(Br)O_3} = \underset{\text{Glycin.}}{HO, C_4H_2(NH_2)O_3} + H_4NBr$$

es wahrscheinlich, dass sie ihren Ursprung aus dem Tyrosin nimmt.

In der Mutterlauge bildeten sich noch undeutliche Krystalle, welche bei der Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure, da sich diese durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Ameisensäure und Ammoniak zerlegt, *Ameisensäure* vermuthen liessen. Die Lösung des Salzes reducirte Quecksilberchlorid zu Chlorür und Metall, und ebenso salpetersaures Silberoxyd unter Gasentwickelung; eine Fällung durch essigsaures Bleioxyd, Darstellung der Krystalle des Bleisalzes und deren Analyse schien daher nicht nöthig.

Es treten also bei der Oxydation des Tyrosins durch saures chromsaures Kali und Schwefelsäure einerseits *Bittermandelöl* und daraus hervorgehende *Benzoësäure* und andererseits *Kohlensäure*, *Blausäure*, *Ameisensäure* und wahrscheinlich auch *Essigsäure* auf, welche letzteren Säuren sich ebenfalls unter den Oxydationsproducten des Glycins vorfinden.

Die Zersetzung lässt sich demnächst durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Tyrosin.}}{C_{18}H_{11}NO_6} = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_{14}H_6O_2} + \underset{\text{Glycin (?)}}{C_4H_5NO_4}.$$

Die weitere Oxydation findet, wenn man noch eine secundäre Zersetzung der Blausäure durch Schwefelsäure in Ameisensäure und Ammoniak annimmt, in folgender Gleichung ihren Ausdruck:

$$3C_4H_5NO_4 + 4O + 4HO = 2CO_2 + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_4H_4O_4} + \underset{\text{Blausäure.}}{2C_2HN} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{C_2H_2O_4} + 8HO + \underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3}.$$

Aus diesen Zersetzungen ergiebt sich zugleich, dass das Tyrosin nicht als eine gepaarte Verbindung von Glycin und Saligenin betrachtet werden kann:

$$C_{18}H_{11}NO_6 = C_4H_5NO_4 + C_{14}H_8O_4 - 2HO,$$

denn in diesem Fall müsste durch Oxydation des Saligenins salicylige Säure gebildet werden.

Die Atomgruppe $C_4H_5NO_4$ zeigt sich hier in ähnlicher Function wie in der von Städeler*) erkannten Zersetzung des Chitins:

$$\underset{\text{Chitin.}}{C_{18}H_{15}NO_{12}} + 4HO = \underset{\text{Zucker.}}{C_{12}H_{12}O_{12}} + \underset{\text{Lactamid = Alanin = Sarkosin.}}{C_6H_7NO_4}.$$

In beiden Fällen bleibt es noch unentschieden, ob die Atomgruppen $C_4H_5NO_3$ und $C_6H_7NO_4$ der Glycinreihe angehören.

Da durch rauchende Salpetersäure das Bittermandelöl in Nitrobittermandelöl verwandelt wird, so kann man annehmen, dass das durch Lösen von Tyrosin in starker Salpetersäure sich abscheidende salpetersaure Nitrotyrosin $C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6, HO.NO_5$, in der Atomgruppe Benzoyl den Paarling NO_4 enthält; die Formel des salpetersauren Nitrotyrosins ist dann:

$$C_{18}H_{10}(NO_4)NO_6 . HO . NO_5 = (C_{14}H_5(NO_4)O_2)C_4H_5NO_4 . HO.$$

---

*) Dies. Journ. LXXVIII, 171.

Wenn es richtig ist, was allerdings noch weiter bewiesen werden muss, dass das Tyrosin ein mit Bittermandelöl gepaartes Glycin ist, so ist seine Beziehung zur Hippursäure höchst auffallend:

$$\underset{\text{Hippursäure.}}{HO.C_{18}H_9NO_5} + 2HO = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Glycin.}}{C_4H_5NO_4}.$$

$$\underset{\text{Tyrosin.}}{2HO.C_{12}H_9NO_4} + 2O = \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_{14}H_6O_4} + \underset{\text{Glycin. (?)}}{C_4H_5NO_4}.$$

Dass aber 2 At. HO in der Atomgruppe $C_{18}H_{11}NO_6$ ihrer Function nach abzusondern sind, beweist die Verbindung mit Schwefelsäure:

$$BaO.C_{18}H_9NO_4.2SO_3 + 2HO = C_{18}H_9NO_4.SO_3 + BaO.SO_3 + HO.$$

Hierbei mag noch die Beziehung nicht unerwähnt bleiben, wiewohl sie wenig Wahrscheinlichkeit hat, dass, wenn man die Hippursäure als eine gepaarte Benzoësäure ansieht (H. Kolbe), dieselbe zum Tyrosin in eben demselben Verhältniss steht, wie die Essigsäure zum Aethylenoxydhydrat oder Glykol:

$HO.C_4H_3O_3$	$C_4H_4O_2.2HO.$
Essigsäure.	Aethylenoxydhydrat.
$HO.C_{14}H_5O_3.$	$C_{14}H_6O_2.2HO.$
Benzoësäure.	Benzoëglykol.
$HO.C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\(C_4H_2(NH_2)O_2)\end{matrix}\right\}O_3.$	$C_{14}\left\{\begin{matrix}H_2\\(C_4H_2(NH_2)O_2)\end{matrix}\right\}O_2, 2HO.$
Hippursäure.	Tyrosin.

Durch diese Beziehungen ergiebt sich, wie leicht es möglich ist, dass im Organismus das Tyrosin durch Oxydation in Hippursäure übergehen kann, was sich leicht durch einen directen Versuch herausstellen liesse, der offenbar am schärfsten ausfällt, wenn durch Anwendung von Nitrotyrosin Nitrohippursäure aufgefunden wird. In der That sind die Bestandtheile des thierischen Körpers, welche das Tyrosin in reichlicherem Maasse enthalten, das Horngewebe, das Fibroin, der Schleimstoff, Absonderungsstoffe, während andererseits die Hippursäure durch den Harn der Pflanzenfresser ausgeschieden wird. Man kann hierbei den Gedanken nicht zurückdrängen,

dass, wenn Fette aus den Eiweissstoffen gebildet werden, wofür allerdings Versuche sprechen, gerade der Atomcomplex Tyrosin ausgeschieden werden muss, und diess ist als Hippursäure möglich.

LXVII.

Erkennung und Unterscheidung der Alkalien in der Löthrohrflamme.

Die lichtlose Flamme des von ihm zuerst construirten Gasbrenners benutzt R. Bunsen (Ann. d. Chem. u. Pharm. CXI, 257) an Stelle der Löthrohrflamme, um damit die üblichen Reactionen mit den in der Flamme durch gewisse Eigenschaften erkennbaren Stoffen vorzunehmen. Die Vorrichtung, welche der Verf. zu diesem Zwecke an seinem Brenner angebracht hat, ist äusserst bequem und hat den Vorzug, dass man mittelst ihrer vergleichende Versuche an zwei Substanzen zugleich vornehmen und das Natron neben Kali und Lithion selbst annähernd seiner Menge nach schätzen kann.

Die Vorrichtung an dem Gasbrenner besteht darin, dass man auf den Stern desselben einen konischen Schornstein aufsetzt, dessen obere Oeffnung sich etwa 45 Mm. über der Mündung der Brennerröhre befindet. An diesem Schornstein ist in einer Oese ein kleiner Arm befestigt, auf welchem sich ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Papier auf einem beweglichen Halter hin- und herschieben lässt.

Lässt man in den Brenner Gas einströmen, so muss dessen Strom so regulirt werden, dass die Flamme mit der Spitze ihres innersten aus Luft und dem Gase gemengten Kegels in die Ebene der obersten Schornsteinöffnung fällt. Dann unterscheidet man über diesem Flammenkegel noch zwei mantelartige Umhüllungen desselben, von denen die äusserste intensiver blau brennt,

als die innere. Da die Temperaturen in der brennenden Flamme verschieden hoch sind, und man in der Regel die höchste braucht, so sucht man diese auf, indem man einen Platindraht an verschiedenen Stellen glühen lässt und die Lichtintensitäten mit einem kleinen stearinirten Photometerdiaphragma bestimmt. Nach des Verf. Versuchen liegt die höchste Temperatur der Flamme in dem äussersten Mantel einige Millimeter über oder unter dem durch die Spitze des innersten mit Luft gemischten Gasflammenkegels gelegten Querschnittes. Diese Stelle heisse der Schmelzraum, sein äusserster Rand wirkt oxydirend, sein innerer reducirend. Die Hitze darin ist so gross, dass viele der gewöhnlichen Salze, wie schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien, Chloralkalien und dergleichen in kurzer Zeit verflüchtigt werden. Es lässt sich die Flüchtigkeit solcher Substanzen schätzen, wenn man von jeder derselben an den Platindraht eine bestimmte Quantität, etwa eine Perle von 1 Mm. Durchmesser, anschmilzt, und die Zeit misst, welche bis zur völligen Verflüchtigung erforderlich ist.

Die Substanzen, die man in der Flamme prüfen will, werden in sehr kleinen Mengen (etwa $\frac{1}{3}$ der Grösse eines Hirsekorns) mit dem befeuchteten Oehr eines etwa 0,145 Mm. dicken Platindrahts aufgenommen, der in das eine Ende einer Glasröhre eingeschmolzen ist. Das andere Ende dieser Röhre schiebt man auf einen rechtwinklig gebogenen Glasstab, der sich in einer mit Tuch (oder Kork) ausgefütterten Hülse eines Halters befindet und ohne starke Reibung links und rechts, auf und ab verschoben werden kann. Eine eben solche Hülse, mit gleicher Vorrichtung befindet sich noch an dem Halter, so dass beide etwa einen Winkel von 45—50° mit einander machen und man gleichzeitig zwei Platindrähte mit Substanzen in die Flamme einführen kann.

Unter den Körpern, welche der Verf. im Schmelzraum auf ihre Flüchtigkeit untersuchte, erweisen sich folgende als vollständig und leicht flüchtig: $\dot{N}a\ddot{C}$, $\dot{N}a\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{N}a\ddot{\ddot{B}}_2$, $\dot{N}a_2\ddot{\ddot{P}}$, $\dot{K}\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{K}\ddot{C}$, $\dot{L}i\ddot{\ddot{S}}$, $\dot{L}i\ddot{C}$, NaCl, KCl, LiCl, $\ddot{\ddot{B}}$, $\ddot{\ddot{P}}$, am leichtesten ver-

flüchtigten sich $\dot{\ddot{P}}$, demnächst KCl und LiCl. Andere zersetzten sich nur und lieferten basische Rückstände, so $\dot{C}a\ddot{S}$, $\dot{B}a\ddot{S}$, $\dot{S}r\ddot{S}$, CaCl, BaCl, SrCl und andere Chlormetalle. Aus den alkalireichen Silicaten entweichen erhebliche Mengen Alkali, die man auf darüber gehaltenem Platindraht wieder verdichten und weiter untersuchen konnte.

Um Natron in der Flamme zu erkennen, beobachtet man während des Erhitzens der Probe das Quecksilberjodidpapier, welches fahlgelb in der gelben Natronflamme erscheint, oder sieht nach der Flamme durch einen Krystall von Kalibichromat, welcher durchsichtig und fast ganz farblos erscheint. Diese Reaction wird durch gleichzeitige Anwesenheit von Kali, Lithium und Kalk nicht beeinträchtigt, und ist so empfindlich, dass sie schon von einem zwischen den Fingern durchgezogenen Platindraht hervorgebracht wird, und dass man noch $\frac{4}{10000}$ Milligrm. Kochsalz nachweisen kann.

Die violette Flamme des Kali, welche durch die Natronflamme gänzlich verdeckt wird, lässt sich nach Cartmell dennoch dabei erkennen, wenn man durch ein blaues Kobaltglas sieht. Dann erscheint die Kaliflamme violett oder purpurroth, ohne von der Natronflamme beeinträchtigt zu werden. Nur dürfen bei dieser Probe keine Kohle oder organische Substanzen vorhanden sein. Auch diese Reaction ist so empfindlich, dass man noch $\frac{2}{10000}$ Milligrm. Chlorkalium mittelst derselben nachweisen kann.

Lithion neben Kali und Natron lässt sich am besten erkennen, wenn man durch Indigolösung hindurch nach der Flamme sieht. Chlorcalcium und Chlornatrium, welche gelbe Flammen geben, erscheinen durch eine dünne Schicht Indiglösung blau wie die gewöhnliche Lampenflamme, Chlorkalium und kohlensaures Kali geben eine Flamme, welche durch die Indiglösung erst himmelblau, dann violett und in den dicksten Schichten carmoisinroth aussieht. Kohlensaures Lithion oder Chlorlithium sehen durch dünne Schichten Indiglösung carminroth aus und diese Farbe wird bei dickeren Schichten immer schwächer und schwächer und verschwindet ganz, ehe die dickste

Schicht der Indiglösung angewendet worden. Kalk und Natron sind ohne Einfluss auf diese Farbenerscheinung des Kali oder Lithion. Will man daher Kali und Lithion zugleich erkennen, so beobachtet man eine Probe reinen Kalisalzes gegenüber der Probe des Mischproducts, und findet, dass durch dünne Indigschicht die lithionhaltige Flamme röther als die reine Kaliflamme erscheint, bei dickerer Schicht werden beide Flammen gleich, wenn sehr wenig Lithion unter viel Kali ist, umgekehrten Falls nimmt die Röthe der Lithionflamme ab, bei noch dickeren Schichten ist diese Abnahme sehr merklich, während die Kaliflamme unverändert bleibt. So lassen sich einige Tausendstel Lithion in Kali entdecken.

Alle diese Proben gelingen indess nur mit solchen Verbindungen, die im Schmelzraum von hinreichender Flüchtigkeit sind. Da nun aber die Silicate von besonderem Interesse für derartige Prüfung sind, so müssen sie für diesen Zweck unter besonderen Modificationen erhitzt werden, d. h. man muss sie erst aufschliessen, und diess geschieht in der Flamme selbst durch Erhitzen bei Zusatz von Gyps, der frei von Kali und Natron ist. Es giebt zwar einige Silicate, die selbst ohne Zusatz von Gyps eine Färbung der Flamme zufolge ihres Alkaligehaltes verursachen, aber oft gelingt diess nicht, selbst bei einem Alkaligehalt von 3—4 p.C. Man erhitzt daher ein zu prüfendes Silicat sowohl für sich, als auch nachher mit Zusatz von Gyps, um sich über die Kategorie, zu welcher es gehört, vorläufig zu orientiren. Es lassen sich nämlich die einzelnen Glieder der Feldspathgruppe nach ihren Reactionen unterscheiden und selbst in ihrem relativen Kali- oder Natron- oder Lithiongehalt annähernd bestimmen. Sie zertheilen sich zunächst in zwei Gruppen, eine lithionhaltige und lithionfreie, und welcher von dieser die zu untersuchende Probe angehört, ermittelt man, indem eine Probe von kohlensaurem Kali in dem einen Theil, die mit Gyps gemischte Probe in einem anderen Theil des Schmelzraumes erhitzt, und die Flammen mit dem Indigprisma (wie oben angeführt) analysirt werden. Die lithionhaltigen Glieder der Gruppe werden dann für

sich untersucht. Es bleiben also für die lithionfreien Glieder übrig folgende, die nach ihrem relativen procentigen Natrongehalt geordnet diese Reihe ausmachen:

	Lasur-stein.	Nephelin.	Albit.	Ortho-klas.	Sani-din.	Labra-dorit.	Anor-thit.	Leucit.
Na	9,09	15,44	10,06	7,08	4,0	2,55	1,13	—
K	—	4,94	—	7,03	8,0	1,06	0,62	22

Diese Mineralien, nach vorstehender Reihenfolge geordnet, dienen als Löthrothrohrreagentien, mit denen jedes zu untersuchende Mineral verglichen wird. Der Lasurstein nimmt desshalb die erste Stelle ein, weil er ohne Gypszusatz geglüht die stärkste Natronreaction giebt, und diess beruht auf seinem ursprünglichen Schwefelsäuregehalt. Will man also lithionfreie Mineralien auf ihre Natur untersuchen, fussend auf der geringeren oder stärkeren Natronreaction, welche sie geben, so bringt man, mit oder ohne Gyps, ein wenig Pulver der oben genannten Mineralien in den einen Punkt der Flamme, etwas der zu untersuchenden Substanz an einem andern Punkt, ausserdem noch kleine Platindrahtenden von gleicher Länge wie die vorigen ins Glühen und beobachtet das Jodquecksilberpapier, indem man die zu prüfende Probe zeitweilig aus der Flamme entfernt, und dann wieder einführt. Je nachdem hierbei ein Schein des Papiers ins Rothe eintritt, wenn es blos von der Normalprobe beleuchtet ist, oder ins Weisse, beurtheilt man den grösseren oder geringen Natrongehalt der zu untersuchenden Substanz. Es ist aber nöthig, um Täuschungen zu vermeiden, dass die zu vergleichenden Proben in möglichst gleichen Mengen nach dem Augenmaass angewendet werden, dass ferner die in der Flamme erhitzten Platindrähte auf gleiche Längen hin glühen und vor Allem, dass das Auge verschiedene Helligkeit nicht mit verschiedener Farbenschattirung verwechsele. Um die unmerklichen Grade der Bleichung des Jodquecksilbers besser beurtheilen zu können, beleuchtet man das Papier noch durch eine Kerzenflamme in so abgepasster Entfernung, dass dasselbe mehr roth als weiss erscheint.

So genaue Schätzung wie aus dem Natrongehalt, lässt sich nicht aus dem Kaligehalt ableiten. Man kann wohl

für das gewöhnliche Auge *gleich grosse* Kaliflammen mittels des Indigprismas je nach der Dauer und Intensität taxire ob sich geringere oder grössere Mengen Kali darin b finden und kann diese mit etwa den Flammen des Oligo klas, Orthoklas und Leucit vergleichen, aber genau i diese Probe nicht.

Als Vergleichsproben für die Lithionreaction wäh man Lepidolith, Petalit und Triphan mit folgendem Lithion-, Kali- und Natrongehalt:

	Lepidolith.	Petalit.	Triphan.
$\dot{L}i$	2,41	3,30	5,47
$\dot{N}a$	0,71	1,19	0,46
$\dot{K}$	8,60	—	0,14

Das zu den Proben erforderliche Indigprisma setzt der Verf. aus Spiegelplatten derartig zusammen, dass sein Hauptschnitt ein gleichschenkliges Dreieck mit zwei Seiten von 150 Mm. und einer von 35 Mm. bildet. Die Höhe des Prismas beträgt 40 Mm. Eine Seite desselben hat eine Oeffnung, durch welche man die Indigolösung einfüllt, und diese enthält auf 1500—2000 Th. Wasser 1 Th. Indig in 8 Th. rauchender Schwefelsäure gelöst.

LXVIII.

Bestimmung des Phosphorgehalts in Eisen und Eisenerzen mittelst molybdänsauren Ammoniaks.

Von

V. Eggertz,

Professor an der Bergschule in Fahlun.

(Auszug aus Jerncontorets *Annaler för år 1859.*)

Trotz der schwankenden Zusammensetzung, welche sich aus den Analysen Sonnenschein's (s. dies. Journ. LIII, 342), Nutzinger's und Seligsohn's (s. dies.

ourn. LXVII, 473) für die bekannte gelbe Verbindung on Molybdänsäure, Phosphorsäure und Ammoniak heraustellte, hält dennoch der Verf. für geeignet als Bestimungsmittel der Phosphorsäure, weil nicht nur der Gealt an Phosphorsäure, sofern Darstellung des Niederschlags nd Trocknen desselben innerhalb gewisser Vorsichtsaassregeln geschehen, sondern auch die anderen Bestandheile darin constant bleiben. Dass die früheren Unterucher nicht gut übereinstimmende Resultate erhielten, iegt nach dem Verf. entweder in abweichenden Darstelungsmethoden, oder Trocknen in zu hoher Temperatur.

Verfährt man nun nach der unten zu erwähnenden Methode der Bereitung, so erhält man ein Salz, welches nach vielen Versuchen des Verf. besteht aus:

	Bei 95° getrocknet.	Berechnet.
$\dddot{Mo}$	91,28	91,69
$\ddot{P}$	3,74	3,72
$\dot{N}H_4$	3,31	3,41
$\dot{H}$	1,32	1,18
	99,65	100

Die Berechnung ist ausgeführt nach der Formel $(\dot{N}H_4)_5\ddot{\dddot{P}}_4 + 5(\dot{N}H_4\dddot{Mo}_{20}) + 10\dot{H}$ oder $(\dot{N}H_4)_5\ddot{\dddot{P}}_2 + 5(\dot{H}\dddot{Mo}_{10})$. Wird das Salz bei 140° getrocknet, so enthält es nur die Hälfte des Wassers, nämlich 0,59 p.C. Indessen ist die Zahl für den Wassergehalt überhaupt nicht ganz sicher, da dieselbe aus dem Verlust ermittelt ist, und sie hängt ab von der Genauigkeit der Ammoniakbestimmung, welche nach dem vom Verf. eingeschlagenen Verfahren nicht sehr starkes Zutrauen erweckt. Die Analyse des gelben Salzes wurde nämlich folgendermaassen angestellt:

Die Phosphorsäure ermittelte man theils durch Ausfällung einer gewogenen Menge geglühten und mehrere Tage mit Salpetersäure digerirten reinen phosphorsauren Natrons mittelst der Molybdänflüssigkeit (s. u.), theils durch Zersetzung getrockneten gelben Salzes mit Chlormagnesium. Die erstere Methode gab die übereinstimmendsten Resultate: 3,7—3,8 p.C. Phosphorsäure. — Die Molybdän-

säure wurde sowohl gleichzeitig mit der Phosphorsäure durch Glühen, als auch durch Ueberführung in Schwefelmolybdän, Rösten desselben und Behandlung des Gerösteten mit Salpetersäure bestimmt. — Um das Ammoniak zu ermitteln, löste man das Salz in concentrirter Schwefelsäure, setzte Platinchlorid, Salzsäure und Alkohol hinzu. — Das Wasser ist aus dem Glühverlust nach Abzug des Ammoniaks berechnet.

Wenn ein constantes Gewicht beim Trocknen erreicht werden soll, so darf man nicht gut etwa 95° C. überschreiten; bei 120° scheint die Phosphorsäure des Salzes in Pyrophosphorsäure überzugehen und darin — glaubt der Verf. — liegen die schwankenden Resultate Sonnenschein's, welcher die Phosphorsäure mittelst Talkerdesalz bestimmte. Bei 140° verliert das Salz nur wenige Hundertel eines Procents und beginnt sich zu zersetzen. Bei 325° bleibt es noch gelb, bei 400° wird es schwarz.

Das durchaus auch unter starker Vergrösserung unkrystallinische Salz hat nach dem Trocknen bei 140° ein spec. Gew. = 4,17; das der Molybdänsäure ist = 4,50, nicht wie Berzelius angiebt 3,49. Es löst sich in 10000 Th. Wassers von + 16°, in 6600 Th. Wassers mit 1 Volumproc. Salpetersäure, in 550 Th. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., in 620 Th. Alkohol von 0,80 spec. Gew., bei 50° in 190 Th. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., bei 100° in 5 Th. concentrirter Schwefelsäure und in 3 Th. Ammoniak von 0,95 spec. Gew. Zusatz von Molybdänflüssigkeit vermindert die Kraft des Lösungsmittels.

Die zur Fällung der Phosphorsäure dienende Lösung des molybdänsauren Ammoniaks in Salpetersäure, welche der Kürze halber *Molybdänflüssigkeit* genannt werden mag, bereitet man auf folgende Art: Fein gepulvertes Schwefelmolybdän wird bei niedriger Temperatur in einer Muffel vollständig geröstet, der Rückstand mit Aetzammoniak ausgezogen, das Filtrat eingedampft, schwach geglüht, bis die Masse gelb oder weiss geworden, und diese dann mit Salpetersäure einige Tage im Wasserbade digerirt, damit die fast immer im Erz vorhandene Phosphorsäure in cPhosphorsäure übergehe. Hierauf löst man den Rück-

stand in 4 Th. Ammoniak, filtrirt schnell und giesst die Lösung in 15 Gewichtsth. Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. Aus der gelb werdenden Flüssigkeit scheidet sich bald oder nach längerer Zeit ein gelber Niederschlag des bekannten Salzes aus, und dann ist die Lösung farblos. Bis 40° erwärmt scheidet sich aus ihr kein weisser Niederschlag (von Molybdänsäure oder eines Molybdänats) aus, aber bei höherer Temperatur geschieht diess sogleich, wenn nicht etwa mehr Salpetersäure oder saures salpetersaures Eisenoxyd vorhanden ist. Durch Verdunstung fällt sogar bei gewöhnlicher Temperatur etwas weisser Niederschlag, der sich nicht wieder löst.

Wenn sehr geringe Mengen von Phosphorsäure durch die Molybdänflüssigkeit noch angezeigt werden sollen, so müssen von letzterer mindestens das halbe Volum von dem der zu prüfenden Lösung und ausserdem noch etwa 2 C.C. auf je 0,001 Grm. Phosphorgehalt zugesetzt werden. Denn bei 0,0017 Grm. Phosphorgehalt in 15 C.C. entsteht z. B. durch 4 C.C. Molybdänflüssigkeit kein Niederschlag, obwohl 2 C.C. derselben schon die dazu hinreichende Menge Molybdänsäure enthalten. Bei 0,00001 Grm. Phosphorgehalt in 15 C.C. entsteht nach Zusatz von 7½ C.C. Molybdänflüssigkeit innerhalb 1—2 Stunden bei 40° ein gelber Hauch auf der Oberfläche und an den Glaswänden, bei 20° erst nach längerer Zeit.

Salpetersaure oder salzsaure Lösungen von Kali, Natron, Kalk, Talkerde, Thonerde, gelatinöser Kieselsäure*), Eisen, Mangan, Titan, Vanadin, Chrom, Kupfer, Antimon und Arseniksäure verursachen bei 40° in der Molybdänflüssigkeit keine Fällung, bei höherer Temperatur beginnt die arsensaure Verbindung sich abzuscheiden und bei 100° fällt diese ziemlich schnell. — Gewisse organische Substanzen, z. B. Weinsäure, verhindern dagegen die Fällung der phosphorsauren Verbindung ganz und gar. Die kohlehaltigen Körper, welche bei Lösung des Eisens in Salpetersäure entstehen, sind der Fällung nicht hinder-

*) Diess steht bekanntlich im Widerspruch mit Knop's Beobachtungen.

lich; nur wird der Niederschlag etwas röthlich oder bräunlich, wenn man die salpetersaure Eisenlösung nicht vorher zur Trockne gedampft hatte, und der Verf. schreibt diess der Anwesenheit von Humussäure zu.

Um Roheisen, Stabeisen oder Stahl auf seinen Gehalt an Phosphor zu untersuchen, wird das fein gesiebte Pulver derselben (1 Grm.) in Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. (etwa 12 C.C.) allmählich eingetragen, im Wasserbad erwärmt und nach vollendeter Lösung des Eisens daselbst zur Trockne verdampft. Den Rückstand befeuchtet man mit etwas Salpeter- und Salzsäure, setzt etwa 4 C.C. Wasser zu und filtrirt durch ein kleines Filter, welches ausgewaschen wird, bis das Filtrat 15 C.C. ausmacht. Manches phosphorhaltige Eisen löst sich sehr schwer in Salpetersäure, dann wendet man Königswasser an, obwohl der Verf. befürchtet, dass sich dabei Phosphorwasserstoff entwickeln könne.

Zu der Eisenlösung setzt man 12½ C.C. Molybdänflüssigkeit, rührt um, ohne die Wände zu berühren, stellt 2—3 Stunden in 40° Wärme, dabei von Zeit zu Zeit umrührend, und verstärkt die Dosis Fällungsmittel, wenn nach der ersten Stunde noch kein Niederschlag entstanden ist. Das gelbe Salz wird entweder auf einem kleinen gewogenen Filter mit Wasser, zu dem 1 p.C. Salpetersäure gesetzt ist, *ununterbrochen* ausgewaschen und bei 95° getrocknet gewogen, oder in einer engen kalibrischen mit Trichter versehenen Röhre von 1 Mm. Durchmesser gemessen. Diess bewerkstelligt man folgendermaassen: der untere Theil der Röhre wird 1 Linie hoch, mit Baumwolle verstopft und darüber ein Blättchen Filtrirpapier gedrückt. Das gelbe Salz, welches durch Decantiren von seiner Flüssigkeit nahezu getrennt ist, bringt man mit dem letzten Rest Lösung in den Trichter, schiebt es in die Röhre mittelst eines feinen Platindrahts, setzt darnach einen massiven Guttaperchacylinder von 1 Linie Länge darauf und drückt diesen vermöge eines Stahldrahts so fest als möglich darauf, während das untere Röhrenende mit der Baumwolle auf einer Lage Filtrirpapier steht. Die zusammengedrückte Schicht Salz wird gemessen mit einer

Scala, die graduirt ist nach der Höhe, welche der Niederschlag aus 1 Grm. Eisenlösung mit bekannten Mengen Phosphorgehalts einnahm, so dass 1 Linie derselben einem Phosphorgehalt von 0,01 p.C., also jede ½ Linie, die auf der Theilung angebracht ist, 0,002 p.C. entspricht. Wendet man statt 1 Grm. Substanz eine andere Menge an, so ist natürlich Umrechnung erforderlich.

Nach Ausfällung des gelben Niederschlags findet sich davon stets eine sehr kleine Menge in der überstehenden Flüssigkeit gelöst. Will man auch diese ermitteln, so dampft man das Filtrat im Wasserbad ein, löst das gelbe krystallinische Pulver, welches aus Molybdänsäure, Eisenoxyd, Ammoniak, Arsensäure und Spuren Phosphorsäure besteht, in möglichst wenig Ammoniak, giesst diese Lösung in das dreifache Volum Salpetersäure und setzt dazu die Hälfte des ganzen Volums an Molybdänflüssigkeit.

Die Eisenerze werden auf ganz ähnliche Weise auf ihren Gehalt an Phosphorsäure untersucht wie die Eisenarten. Nur müssen diejenigen, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden, zuvor mit kohlensaurem Alkali geschmolzen werden, oder man reducirt das Erz im Tiegel mit kieselreicher Schlacke und analysirt das daraus erhaltene Roheisen.

[Sollte die altbekannte Ausfällung der Phosphorsäure aus der weinsauren ammoniakalischen Flüssigkeit mittelst Magnesiasalz nicht mindestens eben so zuverlässig und vielleicht schneller bewerkstelligt werden? D. Red.]

LXIX.
Notizen.

1) *Wirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien.*

Ueber die streitige Frage, ob die arsenige Säure in alkalischer Lösung schnell sich höher oxydire (s. dies.

Journ. LXXIV, 253) hat auch J. M. Donnell Versuche angestellt (Chem. Gaz. No. 409. p. 414). Das Resultat derselben ist folgendes:

Eine alkalische Lösung der arsenigen Säure, 15 Monate in einer nur zu ¼ angefüllten und oft geöffneten Flasche aufbewahrt, verändert in der That ihren Titer derartig, dass wenn für 100 Grm. Chlorkalk in 10000 Grm. Wasser vertheilt 310 Grm. einer frisch bereiteten arsenigen Lösung erforderlich waren, von der alten Lösung 315—320 Grm. zur völligen Absorption des Chlors gebraucht wurden. Diese Veränderung ist aber für technische Zwecke nicht von sehr grossem Belang, denn während nach der frisch bereiteten Lösung der Werthgehalt des Chlorkalks 5,495 p.C. ausmachte, betrug er nach der alten Lösung 5,627 p.C.

Eine ähnliche Lösung der arsenigen Säure wurde in einer halb gefüllten Flasche dem Sonnenlicht 2 Monate ausgesetzt. Auch in dieser Zeit war schon eine Verminderung des Gehalts an arseniger Säure nachweisbar.

---

2) *Abwesenheit des Zuckers im Urin bei Diabetes insipidus.*

Die entgegengesetzten Angaben, welche über den Gehalt des Urins an einer eigenthümlichen Zuckerart bei *Diab. insip.* gemacht werden, hat R. V. Tuson durch das Experiment geprüft (Chem. Gaz. No. 407. p. 369). Es soll nach Einigen die Zuckerart in ihren Eigenschaften sehr von denen des Traubenzuckers abweichen, aber durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in letzteren übergeführt werden.

Im Hospital von Charing Cross befand sich ein an jener chronischen Diurese leidender Kranker, der täglich 15 Pints Urin entleerte. Dieser Harn war blass strohgelb, völlig durchsichtig, von 1002—1006 spec. Gew. und gab selbst in dem von 5 Gallonen eingedampften kleinen Rückstand keine Spur Zucker zu erkennen, auch nicht

nach vorherigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Der frische warm gestellte Urin zeigte keine Pilzbildung.

---

3) *Ueber den Brewsterit.*

Diesen Zeolith, dessen Zusammensetzung man schon früher mit der des Heulandits identificirte, hat neuerdings J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. XXVIII. No. 82. 48) noch einmal untersucht und bis auf den Wassergehalt in der That übereinstimmend damit gefunden. Auch die Krystallform stimmt mit Dana's Messungen überein.

Die untersuchten Krystalle sassen auf Gneiss und waren bis zu $\frac{1}{4}$ Zoll lang, schön ausgebildet und von 2,453 spec. Gew. Sie waren sorgfältig ausgelesen und von Gestein gereinigt und hatten folgende Zusammensetzung:

						Sauerstoff des Mittels.	
$\ddot{S}i$	54,49	53,66	54,31	54,84		28,5	
$\ddot{A}l$	15,42	15,29	15,05	—		7,1	
$\dot{B}a$	6,76	6,84	—	—		0,71	2,44
$\dot{S}r$	8,79	9,20	—	—		1,39	
$\dot{C}a$	0,92	1,46	—	—		0,34	
$\dot{H}$	13,39	—	—	—	13,06	11,75	

Daraus erwächst die Formel $\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_2 + 5\dot{H}$ und das Atomverhältniss von $\dot{C}a : \dot{B}a : \dot{S}r$ ist nahezu $= 1 : 2 : 4$.

Die Analyse wurde so angestellt: eine Portion wurde mit Soda geschmolzen und die Kieselsäure daraus genau bestimmt, eine andere wurde durch Salzsäure zerlegt. Baryt bestimmte man durch Kieselflusssäure und Kalk und Strontian durch indirecte Methode zuerst als Sulphate dann als Carbonate.

Bei dieser Gelegenheit hat der Verf. das Lösungsvermögen des Salmiaks für Kieselfluorbaryum untersucht. Er digerirte das Salz 48 Stunden lang unter häufigem

Umrühren 1) mit gesättigter, 2) mit dem doppelten Volum Wasser verdünnter Salmiaklösung, und das Resultat war: Es löst sich

1 Th. Kieselfluorbaryum in 428 Th. gesättigter } Salmiak-
1 „ „ „ 589 „ verdünnter } lösung.

---

4) *Arsennickel und Arsenkupfer.*

Dasselbe Mineral, welches früher schon von Hunt analysirt war, hat J. D. Whitney nochmals untersucht (Sillim. Amer. Journ. XXVIII. No. 82. p. 15), und für dasselbe eine gleiche Zusammensetzung gefunden, nämlich:

As	47,01		
Cu	20,94	14,56	
Ni	31,24	33,35	Spec. Gew. = 7,527.
Ag	0,24		
Gangart	0,57		

Der Arsenikgehalt stimmt gut mit dem berechneten überein, wenn man das Kupfer als Domeykit und das Nickel als Kupfernickel annimmt. Trotz dessen ist das Mineral wohl nur ein Gemenge dieser beiden und keine bestimmte Verbindung. Der Verf. fand dasselbe auf der Insel Michipicoten im obern See in Knoten mit concentrischen Lagen, eingewachsen in grobkörnigen Kalkspath. Farbe und Ansehen sind das des Kupfernickels.

---

5) *Orthoklas, auf nassem Wege gebildet.*

Die wenigen Beispiele, die man bis jetzt für die Entstehung des Feldspaths auf nassem Wege kennt, haben die Beobachtungen J. D. Whitney's (Sillim. Journ. XXVIII. No. 82. p. 16) um eines vermehrt.

In den Kupfergruben am oberen See N.-A., und zwar am reichlichsten zwischen Keweenaw Point und dem Ontonagon, finden sich Geoden, in denen Zeolithe besonders Analcime mit Orthoklas so unter einander krystallisirt sind, dass sich für beide dieselbe Entstehungsart nothwendig aufdrängt. Die Krystalle des Orthoklas in Old

Copper Falls Gang sind hellroth und begleitet von Kalkspath, krystallisirtem Kupfer und Natrolith. In der Ontonagon-Gegend sind Quarz, Epidot und Kalkspath die Hauptbegleiter des Feldspaths, ausserdem finden sich Skolezit und Natrolith dabei. In der Minnesota-Grube sind die grossen Quarzkrystalle mit kleinen von Orthoklas inkrustirt. Es ist bemerkenswerth, dass das Vorkommen in der ganzen Gegend eine grosse Uebereinstimmung des Feldspaths in Grösse, Farbe und sonstigem Habitus zeigt. Als Ganggestein findet sich hier Feldspath nirgends.

Von den nicht gut messbaren Krystallen, deren Prismenwinkel allenfalls zu 118° bestimmbar war, sind einige analysirt und haben die Zusammensetzung des Orthoklas ergeben, nämlich:

$\ddot{S}i$	65,45
$\ddot{A}l$	18,26
$\ddot{F}e$	0,57
$\dot{K}$	15,21
$\dot{N}a$	0,65

---

6) *Whitneyit, ein neues Mineral.*

Dasselbe ist nach F. A. Genth (Sillim. Amer. Journ. XXVII. No. 81. p. 400) derb, feinkörnig, krystallinisch. Farbe röthlich weiss, sehr politurfähig, läuft aber bald an, gelblich bräunlich, zuletzt schwarz. Etwas hämmerbar. Härte = 3,5. Spec. Gew. 8,408 bei 16° C. Schmilzt auf Kohle und giebt Arsengeruch. Unlöslich in Salzsäure, löslich in Salpetersäure.

Zusammensetzung $C_{18}As$, in 100 Th.:

			Berechnet.
Cu	88,07	88,19	88,37
As	11,81	11,41	11,63
Ag	} 0,33	0,47	
Unlösliches			

Vorkommen: Eine Masse von 40 Pfd., in der Pewa-Grube, Grafsch. Houghton, Michig. In einer schmalen

Ader von 3—4 Zoll Mächtigkeit in der Nähe der Cliff-Grube, Albionlocalität. In der Minnesota-Grube von Prof. Whitney gefunden.

Von Arsenverbindungen des Kupfers, welche Kupfer im Multiplum von 6 Aeq. enthalten, kennen wir nun:

Domeykit Cu_6As.
Algodonit $Cu_{12}As$.
Whitneyit $C_{18}As$.

---

7) *Ueber den Boltonit.*

Die Identität dieses Minerals mit dem Chrysotil, welche Smith (s. dies. Journ. LXIII, 456) ausgesprochen hatte, wurde nachmals von Kenngott auf Grund von Analysen v. Hauer's angezweifelt und dem Mineral die Formel $\dot{R}_3\ddot{S}i_2$ ertheilt. Dagegen erhebt G. J. Brush Einspruch (Sillim. Amer. Journ. XXVII. No. 81. p. 395), indem er die Methode der Untersuchung v. Hauer's als unzuverlässig verwirft und durch eine neue Analyse Smith's Annahme unterstützt.

Das Verfahren v. Hauer's bestand darin, dass der selbe einmal das Mineral sammt dem Ganggestein (kohlensauren Kalk) mit Soda schmolz und die Kohlensäure durch den Verlust bestimmte, das andere Mal dieselbe Substanz mit verdünnter Salzsäure behandelte und die gelösten Basen als Carbonate in Rechnung brachte, den unlöslichen Rückstand aber mit Soda aufschloss; in beiden Fällen, sowohl in der salzsauren Lösung, als in der Lösung nach Aufschliessung mit Soda, wurde die Magnesia aus dem Verlust bestimmt. Diese Methode ist hauptsächlich desshalb unzulässig, weil das Mineral in verdünnter Salzsäure nicht unzersetzt bleibt, wie v. Hauer annahm. Der Verf. hat sich davon durch directe Versuche überzeugt. Daher musste der Kieselerdegehalt im Rückstand reichlicher ausfallen.

Zu der neuen Analyse hat der Verf. sehr reines Material in grossen Krystallen von Prof. Shepard erhal-

ten. Die Farbe der Krystalle war dunkel aschgrau, in kleinen Stücken fast farblos. Sie ritzten Feldspath. Härte = 6. Spec. Gew. = 3,21. Unschmelzbar in der Zange. Die Analyse ergab in 100 Th.:

		Sauerstoff.
$\ddot{S}i$	42,82	22,25
$\dot{M}g$	54,44	
$\dot{F}e$	1,47	22,34
$\dot{C}a$	0,85	
$\ddot{A}l$	Spur	
Glühverlust	0,76	
	100,34	

Daraus ergiebt sich also die Formel des Chrysotils $\dot{R}_3\ddot{S}i$.

---

8) *Analyse des Bornits (Buntkupfererz) von Dahlonega.*

In Field's Goldgrube bei Dahlonega in Georgien findet sich nach Dr. C. T. Jackson (Sillim. Amer. Journ. XXVII. No. 81. p. 366) Bornit in einer Quarzader des Hornblendeschiefers, begleitet von Gold und goldhaltigem Eisenkies.

Das Mineral bildet dicke blättrige Massen von krystallinischer hexagonaler (?) Structur und ist in dünne Blätter spaltbar. Glanz und Farbe wie polirter Stahl. Strich metallisch. Härte = 2,25. Spec. Gew. = 7,868. Färbt ab. Biegsam und schneidbar. Schmilzt auf Kohle mit Rauch und Geruch nach Selen, hinterlässt weissen Rückstand, gelben Beschlag und goldhaltiges Wismuth. Schwefel ist nicht vorhanden, da sich beim Erhitzen im offenen Glasrohr kein Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar macht.

Die Zusammensetzung ist in 100 Th.:

Wismuth	79,08
Tellur	18,00
Selen	1,18
Gold	0,60
Verlust	1,14

Diese Zahlen verdienen nicht viel Vertrauen, weil der Verf. die Bestimmung des Selens auf eine Weise bewerk-

stelligt hat, wie sie gar kein Resultat geben kann. Er digerirt nämlich das Mineral lange Zeit hindurch mit Königswasser und fällt die Lösung mit salpetersaurem Baryt, um selensauren Baryt abzuscheiden. Bekanntlich bildet sich bei solcher Digestion nur selenige Säure, nicht Selensäure. — Das Wismuth wurde aus der salpetersauren Lösung mittelst kohlensauren Ammoniaks niedergeschlagen und mehrmals gelöst und wieder gefällt, um es frei von Tellur zu erhalten. In den Waschwässern und dem Filtrat wurde durch Salzsäure die Salpetersäure zerstört und Tellur nebst Selen durch schweflige Säure gefällt und bei 100° getrocknet gewogen. Das Tellur ergab sich aus der Differenz nach Abzug des auf oben bezeichnete Weise angeblich erhaltenen Selens. Der Barytniederschlag, den der Verf. erhält, soll keineswegs schwefelsaures Salz gewesen sein, denn er behauptet, in der Lösung des Minerals sei keine Schwefelsäure vorhanden gewesen.

---

9) *Alisonit, ein neues Kupfer-Blei-Sulfuret. Guayacanit = Enargit.*

In der Grube „Mina Grande" bei Coquimbo findet sich nach F. Field (Sillim. Amer. Journ. XXVII. No. 81. p. 387) ein Mineral, für welches der Verf. den Namen *Alisonit* vorschlägt. Dasselbe ist dicht, von dunkel indigblauer Farbe, schwach muschligem Bruch, Härte = 2,5—3. Spec. Gew. = 6,10. Es läuft an der Luft sogleich an. Vorkommen begleitet von kohlensaurem Bleioxyd und kohlensaurem Kupferoxyd. Zusammensetzung in 100 Th.:

Cu	53,63
Pb	28,25
Sl	17,10
	98,88

Durch Salpetersäure wird die Verbindung heftig angegriffen.

Nachträglich bemerkt der Verf., dass das von ihm „Guayacanit" genannte Mineral (s. dies. Journ. LXXVII, 500) die seltene Species Enargit sei.

Druckfehler.

Bd. LXXVIII, p. 222, Z. 13 von unten, statt der lies des.
„ „ p. 224, Z. 9, von unten, statt Sampsonyx lies Gampsonyx.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

SEP 1 1 1934